République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr.Yahia Farés de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et de l'Environnement

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en **Génie des Procédés**

Option : **Bioprocédés Pharmaceutiques**

Modification chimique d'un biopolymère végétal

Présentée par :

SEMMANA Ilhem

RAHMANI Touba

Proposé et dirigé par :

Pr. MOULAI-MOSTEPHA

Dr.Zouambia.Y

Le jury composé de :

Dr. TIR.	(Président de jury)
Dr. KERRACHE	(Examinatrice)
Dr. MAACHOU	(Examinatrice)

Septembre 2013

ملخص

كرس هذا العمل للتعديل الكيميائي لبكتينات ذات درجة ميثيلية عالية و ذلك بالطريقة الكربوكسيميثيلية و الآميدية. متابعة التفاعل الآميدي قد تم في وسطين أحادي و ثنائي الطور: الأول بوجود على التوالي كلا من DMSO و خليط من الماء و الميثانول أما الثاني فبوجود الميثانول مع كميات متزايدة من الأمين الأولي المستعمل و في الأخير تم التأكد من التفاعل عن طريق متابعة أطياف الأشعة تحت الحمراء. النتائج المتحصل عليها أظهرت أن الآميدية في وسط أحادي الطور بوجود كلا من DMSO والخليط المتجانس من الماء و الميثانول أفضل مقارنة بالتي أجريت في وسط ثنائي الطور بوجود الميثانول . قياسات التوتر السطحي أظهرت أن البيكتين المعدلة آميديا تمتاز بخصائص سطحية جديدة.

كلمات مفاتيح : بيكتين, الكربوكسيميثيلية, الآميدية,تمييز, خصائص بالسطح

Résumé

Ce présent travail est consacré à la modification chimique des pectines hautement méthylées par amidation et carboxyméthylation. Le suivi de la réaction d'amidation a été réalisé en deux milieux : monophasique et biphasique le premier en présence de deux solvants qui sont respectivement le DMSO et le mélange eau méthanol et le deuxième en présence de méthanol avec des quantités croissantes en l'amine primaire utilisé, enfin cette réaction a été confirmé par le suivi de FTIR. Les résultats obtenus ont montrés que l'amidation dans un milieu monophasique en présence du DMSO et du mélange eau méthanol est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu biphasique en présence du méthanol. Les mesures de la tension de surface ont montré que les N-dodecylpectinamides préparées sont dotées de nouvelles propriétés tensioactives.

Mots Clés : Pectine, amidation, carboxyméthylation, caractérisation, propriétés tensioactives

Abstract

The present work is devoted to the chemical modification of highly methylated pectins by amidation and carboxymethylation. The following of amidation reaction is realized in two mediums: monophasic and biphasic, the first in presence of two solvents: DMSO and mixture of water and methanol and the second in methanol with different quantities of primary amine used, at least the reaction was confirmed by FTIR. The results have shown that the amidation in a monophasic medium in the presence of DMSO and mixture of water methanol is better compared to that achieved in a biphasic medium in the presence of methanol. The surface tension measurements showed that the N-dodecylpectinamides prepared have new surfactant properties.

Keywords: Pectin, amidation, carboxymethylation, characterization, surfactant properties

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience, le courage et la volonté durant ces longues années d'étude.

Nos remerciements se posent sur notre promotrice Dr.Zouambia.Y qui s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'aide et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer et sans elle ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Un grand merci aussi pour le Pr.Moulai-Mostepha.N qui a dirigé notre travail et qui s'est assuré que rien ne nous manque de près ou de loin.

Nous remercions Mr.Alouaoui.R sous-directeur du Hall de technologie, pour son attention et pour nous avoir consacré le matériel et les produits requis pour la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études universitaires.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Nous désirons déplorer notre gratitude au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences et de la technologie dont le chef de département de génie des Procédés Mr.Nedjioui, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants des études de bon niveau.

Un grand merci à Mr.Cherif Tayeb responsable du laboratoire physicochimique au niveau de Groupe Saidal pour son attention et sa bienveillance et surtout sa gentillesse.

Un chaleureux remerciement aux très chers parents pour leur soutient et leurs encouragements tout au long de nos études mille merci.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce mémoire …✍

À mes très très chers parents, qui ont été toujours à mes côtés, et qui m'ont donné un magnifique modèle de principes, labeur et persévérance que je n'aurais jamais eu ailleurs sans oublier leurs soutient et vaillance quels que soit les circonstances pour que je réussisse dans mes études, j'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

À ma très chère grand-mère maternelle qui m'a comblé avec ses prières et tout son amour que peut porter une mère pour sa fille.

À mes deux chères sœurs Nihed et Zineb que j'aime tant et que je prie dieu pour qu'elles réussissent dans leurs études et pour les garder toujours près de moi.

À ma chère tante, Hassina, qui a toujours cru en moi et m'a aidé et très soutenu moralement, la personne qui m'a inspiré et qui m'a donné la volonté et le désir d'étudier dès mon très jeune âge.

À ma chère tante, Farida, qui rien ni personne ne peut lui ressembler par son amour et son grand cœur celle qui a toujours su me guider par le bon chemin.

À mes très chers amis Soraya, Amina et surtout Coucou qui m'ont soutenu par leurs encouragements et leurs vrais sentiments.

À toute ma famille.

À tous ceux et celles qui m'aiment.

À toute la promotion de Bioprocédés Pharmaceutiques 2012/2013.



Sincèrement Ilhem.....

« Ce qui compte ce n'est pas l'énormité de la tache mais la magnitude du courage»

Matthiew Richard

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire "ya kayoum ".

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère…

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie, à m'encourager, à me donner l'aide et à une protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

A mes adorables sœurs, a mon frère, a mon cousin "Mohamed "

A mes amis Amine, Zouhir, Islem, Rachida, Lamia, Soumia et Hakima.

A mon binôme Ilhem

A toutes mes amies de la section de génie des procédés.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Touba

Table des matières

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Les Biopolymères

I.1.Généralités sur les biopolymères..... 3

I.1.1.Définition des biopolymères..... 3

I.1.2.Classification des biopolymères..... 3

I.1.2.1.Biopolymères issus de la pétrochimie..... 3

I.1.2.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables..... 4

I.1.3. Grandes classes de biopolymères du monde végétal..... 4

I.1.4. Propriétés des biopolymères..... 6

I.1.4.1. Biodégradabilité des biopolymères..... 6

I.I.4.2. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères..... 7

I.1.4.3. Biocopatibilité et biorésorbabilité..... 8

I.1.4.4. Propriétés chimiques..... 8

I.1.4.5. Autres propriétés..... 9

I.1.5. Applications des biopolymères..... 9

I.1.5.1. En médecine et pharmacie..... 9

I.1.5.2. En agriculture..... 10

I.1.5.3. En emballage..... 11

I.2. Les polysaccharides..... 11

I.2.1. Définition..... 11

I.2.2 Type des polysaccharides..... 12

I.2.2.1. Les polysaccharides de réserve..... 13

I.2.2.2. Les polysaccharides pariétaux..... 13

I.2.3. Propriétés physico-chimiques des polysaccharides en solution..... 14

I.2.3.1. Notion de la concentration critique de recouvrement..... 14

I.2.3.2. Viscosité des solutions des polysaccharides..... 14

I.2.3.3. Phénomène d'épaississement et de gélification..... 14

A. Propriétés d'épaississement..... 14

B. Propriétés gélifiantes..... 15

Chapitre II : Les substances pectiques

II.1. Introduction..... 16
II.2. Contours historique..... 17
II.3. Origine et intérêt des Pectines..... 18
II.4. Nomenclature et classification des substances pectiques..... 19
II.5. Composition chimique..... 20
II.6. Propriétés physico-chimiques des substances pectiques..... 23
II.6.1. La masse molaire..... 23
II.6.2. Solubilité..... 24
II.6.3. Viscosité des pectines en solution..... 24
II.6.4. Flexibilité..... 24
II.6.5. Dégradation chimique de la pectine..... 25
II.6.6. Gélification des pectines..... 26
II.6.6.1. Gélification des pectines HM..... 26
II.6.6.2. Gélification des pectines LM..... 27
II.7. Utilisation de la pectine..... 28
II.7.1. Industrie alimentaire..... 28
II.7.2. Industrie pharmaceutique..... 29
II.7.3. Industrie cosmétique..... 29
II.7.4. Intérêt thérapeutique de la pectine..... 30

Chapitre III : Modification chimique des biopolymères

III.1. Introduction..... 31
III.2. Fondements de la réaction des biopolymères..... 31
III.3. Grandes classes des réactions sur les polymères..... 33
III.4. Modification chimique des polysaccharides..... 33
III.5. Modification chimique de la pectine..... 35
III.6. Avantages et inconvénients de la modification chimique..... 36
III.7. Champs d'application des polysaccharides modifiés..... 37

Chapitre IV : Étude expérimentale, résultats et discussion

IV.1. Introduction..... 38
IV.2. Produits et matériels utilisés..... 38
IV.2.1. Produits utilisés..... 38
IV.2.2. Matériels utilisés..... 40

IV.3. Caractérisation physicochimique des pectines..... 40
IV.3.1. Aspect général..... 40
IV.3.2. Degré d'estérification (DE)..... 41
IV.3.3. Teneur en humidité..... 41
IV.3.4. Taux de cendre..... 42
IV.4. Modification chimique des pectines..... 43
IV.4.1. Amidation dans un milieu hétérogène..... 43
IV.4.1.1. Introduction..... 43
IV.4.1.2. Protocole expérimental d'amidation..... 43
IV.4.1.3. Etude de l'effet du rapport pectine/amine..... 45
IV.4.2. Amidation dans un milieu homogène..... 45
IV.4.2.1. Introduction..... 45
IV4.2.2. Protocol expérimental..... 45
A. Dans le mélange eau/méthanol..... 45
B. Dans le DMSO..... 46
IV.4.3. Modification chimique de la pectine industrielle par Carboxyméthylation..... 48
IV.4.4. Caractérisation physicochimique de pectines modifiées..... 50
IV.4.4.1. Degré d'estérification (DE)..... 50
IV.4.4.2. Test de solubilité..... 50
IV.4.4.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge de Fourier (FTIR)..... 52
A. Principe..... 52
B. Protocole expérimental..... 52
C. Résultats..... 52
C.1. Amidation dans un milieu hétérogène..... 53
C.2. Amidation dans un milieu homogène..... 55
→ Dans DMSO..... 55
→ Dans le mélange : eau/méthanol..... 56
C.3. Carboxyméthylation..... 57
IV.4.4.4. Mesures de la tension superficielle..... 58
A. Mode opératoire..... 58
B. Résultats et discussions..... 58

Liste des figures

Chapitre I : Les Biopolymères

Figure I.1 : Classification des biopolymères..... 4

Figure I.2 : Les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétal..... 6

Figure I.3 : Biodégradabilité des polymères..... 7

Figure I.4 : Les différentes classes et sous classes des glucides..... 12

Chapitre II : Les substances pectiques

Figure II.1 : La paroi cellulaire des végétaux..... 16

Figure II.2 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire..... 17

Figure II.3 : Structure d'une chaine d'acide polygalacturonique..... 20

Figure II.4 : Formation d'un coude par la présence de rhamnose..... 21

Figure II.5 : Représentation schématique de la molécule de pectine..... 21

Figure II.6 : Représentation schématique des zones « lisses » et « chevelues » des pectines..... 22

Figure II.7 : Schéma de la structure de la pectine..... 23

Figure II.8 : La dé-estérification des pectines..... 25

Figure II.9 : La dépolymérisation des pectines par β-élimination..... 25

Figure II.10 : Mécanisme de gélification des pectines HM..... 27

Figure II.11 : Représentation schématique de la gélification des pectines LM..... 28

Chapitre IV : Étude expérimentale, résultats et discussions

Figure IV.1 : Les pectines utilisées..... 40

Figure IV.2 : Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu hétérogène..... 44

Figure IV.3 : Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu homogène..... 47

Figure IV.4 : Protocole de carboxyméthylation de la pectine..... 49

Figure IV.5 : Spectre FTIR des pectines amidées dans un milieu hétérogène dans le méthanol, rapport 1/2; (a) : pomme ; (b) : citron..... 53

Figure IV.6 : Spectre FTIR de la pectine de citron (a);
(b): citron (méthanol, rapport 1/2) ;
(c) : citron (méthanol, rapport 1/5) ;
(d): citron (méthanol, rapport 1/10)..... 54
Figure IV.7 : Spectres FTIR de la pectine de citron;
(a) : citron (DMSO, rapport 1/2) ;
(b) : citron (méthanol, rapport 1/2)..... 55
Figure IV.8 : Spectre FTIR de la pectine de pomme modifiée ;
(a) : 6ml eau /4 ml méthanol ;
(b) : 8ml eau /2 ml méthanol ;
(c) : 9 ml eau / 1 ml méthanol ;..... 56
Figure IV.9 : Spectre FTIR de la pectine de citron;
(a) : pectine de citron native;
(b) : pectine de citron modifiée par carboxyméthylation..... 57
Figure IV.10 : Tensiomètre à lecture directe..... 58
Figure IV.11 : Profil de la tension de surface de la pectine de pomme et son dérivé N-alkylpectinamid..... 59

Liste des tableaux

Chapitre I : Les Biopolymères

Tableau I.1 : Grandes classes des biopolymères issus du monde végétal..... 5

Tableau I.2 : Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères..... 8

Tableau I.3 : Propriétés spécifiques des biopolymères..... 9

Tableau I.4 : Applications médicales de quelques biopolymères..... 10

Tableau I.5 : Propriétés des biopolymères impliqués dans les applications d'emballages..... 11

Tableau I.6 : Exemples des polysaccharides courants..... 13

Chapitre II : Les substances pectiques

Tableau II.1 : Teneur en substances pectiques de quelques végétaux..... 18

Tableau II.2 : Exemple des masses molaires mesurées pour différentes pectines..... 23

Chapitre IV : Étude expérimentale, résultats et discussions

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés..... 39

Tableau IV.2 : Degré d'estérification des pectines..... 41

Tableau IV.3 : Teneur en humidité des pectines..... 42

Tableau IV.4 : Taux de cendre des pectines..... 42

Tableau IV.5 : Test de solubilité de pectine dans le mélange eau/méthanol..... 46

Tableau IV.6 : Degré d'estérification des pectines modifiées..... 50

Tableau IV.7 : Test de solubilité des pectines modifiées..... 51

Liste des abréviations

B : fléxibilité

C(%) : Taux de cendre

CMC : Concentration micellaire critique

CMC : Carboxymethycellulose

DAc : Degré d'acétylation

DE : Degré d'estérification

DM : Degré de Méthylation

DMSO : Diméthylsulfoxyde

FTIR : Fourier Transformed Infra Red-spectroscopy

H(%) : Teneur d'humidité

HEC : Hydroxymethycellulose

HCl : Acide chloridrique

HM : Hautement Méthylée

HPC : Hydroxypropyl cellulose

LM : Faiblement Méthylée

MC : Méthycellulose

NaOH : Hydroxyde de sodium

Pc : Pectine de citron

Pp : Pectine de pomme

Introduction générale

Introduction générale

La valorisation de produits agricoles tels que les polysaccharides constitue aujourd'hui un enjeu environnemental et économique majeur. En effet, les polysaccharides sont les principaux constituants végétaux et sont extraits mondialement à plusieurs millions de tonnes par an. De plus, en raison de leur très grande abondance naturelle, de leur parfaite innocuité ainsi que leur totale biodégradabilité, les polysaccharides s'imposent aujourd'hui comme une nouvelle source de matière première pour le développement de nouveaux procédés industriels respectueux pour l'environnement mais également pour l'obtention de nouveaux composés à forte valeur ajoutée. Il a été montré que le polysaccharide pariétal tel que la cellulose, les pectines ou les hémicelluloses convenablement modifiés pouvaient permettre d'atteindre de telles finalités [1].

Actuellement, la modification de la balance hydrophile-lipophile des polysaccharides représente un défi industriel majeur car les composés résultant de cette transformation possèdent de remarquables propriétés amphiphiles en particulier les pectines, présentes dans la plupart des plantes, qui pourraient être valorisés sur le marché des tensioactifs en formulation [2].

C'est dans cette perspective et dans le but de mettre en valeur un biopolymère végétal (pectine) dans l'élaboration d'une nouvelle substance d'origine polysaccharidique ayant des propriétés amphiphiles, que nous avons effectués cette étude.

Dans ce travail, nous nous intéressons d'une part à la caractérisation physicochimique de la pectine (biopolymère végétal) à partir de deux sources végétales, et d'autre part à la modification chimique de ces pectines en vue de modifier leurs propriétés hydrophiles afin de leur conférer de nouvelles propriétés. Les produits obtenus ont été soumis à des caractérisations physicochimiques appropriées.

Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail en quatre chapitres :

- Le premier chapitre, a été consacré aux biopolyméres et aux polysaccharides en ce qui concerne leur définition, classification, propriétés…..
- Le deuxième chapitre, s'est orienté vers les substances pectiques (définition, classification, caractérisation structurale, principales propriétés et applications des substances pectiques dans divers domaines).
- Le troisième chapitre, contient les principales méthodes de modification chimique des polysaccharides et les différents travaux ultérieurs effectués dans ce domaine.
- Le dernier chapitre représente notre étude expérimental qui regroupe les principaux résultats relatifs d'une part à la caractérisation physicochimique des pectines, et d'autre part à la modification chimique de ces dernières.

CHAPITRE I
LES BIOPOLYMÈRES

I.1. Généralités sur les biopolymères

I.1.1 Définition des biopolymères

Les biopolyméres sont des polymères présents dans des organismes vivants (plantes, algues, animaux) ou sont synthétisés par ceux-ci [3].

Ces polymères sont regroupés en trois familles principales :

- La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la pectine (fruits, légumes), la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées) [4].
- Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issus des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine) [4].
- Enfin, les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel) [4].

Le mot polymère vient du grec « poly », plusieurs et de « meros », parties ou unités. Ce terme désigne des macromolécules constituées de longues chaines dont les unités de répétitions peuvent être identiques (homopolymères) ou différentes (copolymères) [5].

Donc, le terme biopolymère désigne des macromolécules constituées de plusieurs unités identiques appelées monomères. Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation ; si ce degré est élevé on parle de haut polymère, lorsqu'il est faible, le polymère est dit oligomère. Les monomères sont composés d'un petit nombre d'atomes légers, parmi lesquels, on trouve toujours le carbone et l'hydrogène, souvent l'oxygène et l'azote et parfois le chlorure et certains autres éléments [6,7].

I.1.2.Classification des biopolymères

Les biopolymères sont soit issus de la pétrochimie, soit totalement dérivés de ressources renouvelables [3].

I.1.2.1.Biopolymères issus de la pétrochimie

Ce sont des polymères issus de la pétrochimie associés à un composé naturel (amidon, cellulose…), soit des polymères biodégradables de synthèse. Dans le cas des premiers on parlera plutôt de dégradabilité, d'autant qu'ils peuvent comporter des additifs à base de

métaux lourds (améliorer la dégradabilité). Les seconds peuvent être considérés comme biodégradables, et c'est le cas notamment des : polyesters aliphatiques, Opolyesters aliphatiques, PET (polymères biosourcés possédant une structure identique à ceux d'origine pétrochimique sont issus de canne à sucre par exemple) modifiés,….etc. [3].

I.1.2.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables

Ils sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine agricole, microbienne ou synthétique (mais non tirés de la pétrochimie).

- Les polymères d'origine agricole sont synthétisés par des organismes vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. Ils proviennent principalement de : lignine ou cellulose, amidon, chitine [3].
- Les polymères d'origine microbienne s'accumulent dans le cytoplasme de bactéries en état de fermentation, qui utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters. Ici on distingue principalement : les PHB ou polyhydroxybutyrates, les PHA ou polyhydroxyalcanoates [3].
- Enfin les polymères synthétiques sont également obtenus par fermentation, mais ici le résultat est un monomère qu'il faut traiter pour le transformer en polymère. C'est le cas de l'acide lactique, obtenu à partir de la fermentation de sucres (betteraves, maïs,…), qui, une fois polymérisé, donne de l'acide polylactique ou PLA [3].

La figure I.1 résume les principales classes des biopolymères.

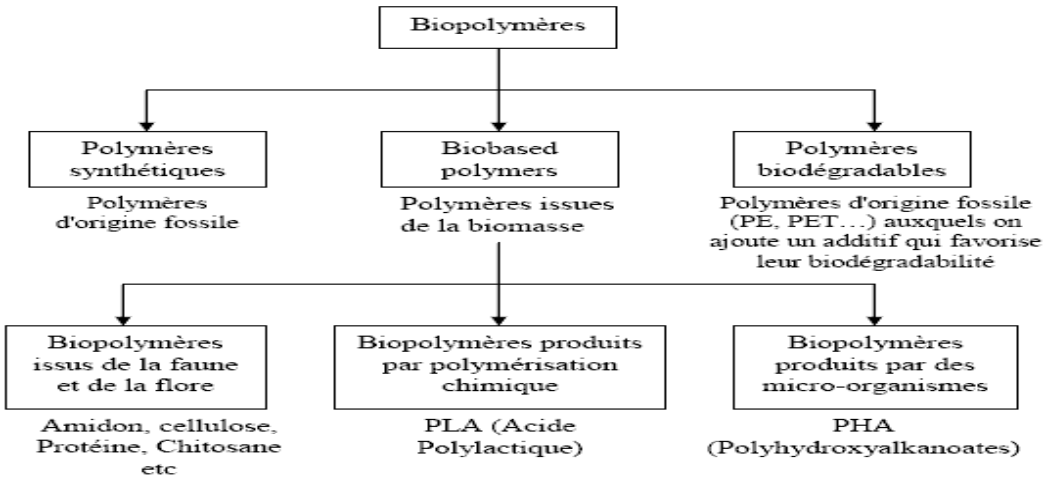


Figure I.1 : Classification des biopolymères [3].

I.1.3. Grandes classes de biopolymères du monde végétal

Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes [8].

Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules par polymérisation. Les microorganismes produits par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères [8]. La figure I.2 résume les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétale. Les différentes classes issues des plantes sont reprises dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Grandes classes des biopolymères issus du monde végétal [8].

Origine	**Exemple**
Polysaccharides (plantes/algues)	Amidon, Cellulose, Agar, Carraghenane, Pectine, Alginate, Gommes,…..
Polysaccharides (par fermentation bacterienne)	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane,….
Protéines	Zéine, Gluten, Polyacides aminés
Polyphénols	Lignines, Tannins, Acides humiques
Polyesters	Polymères d'acides lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)
Autre polymères	Polymères d'acide lactique (PLA)

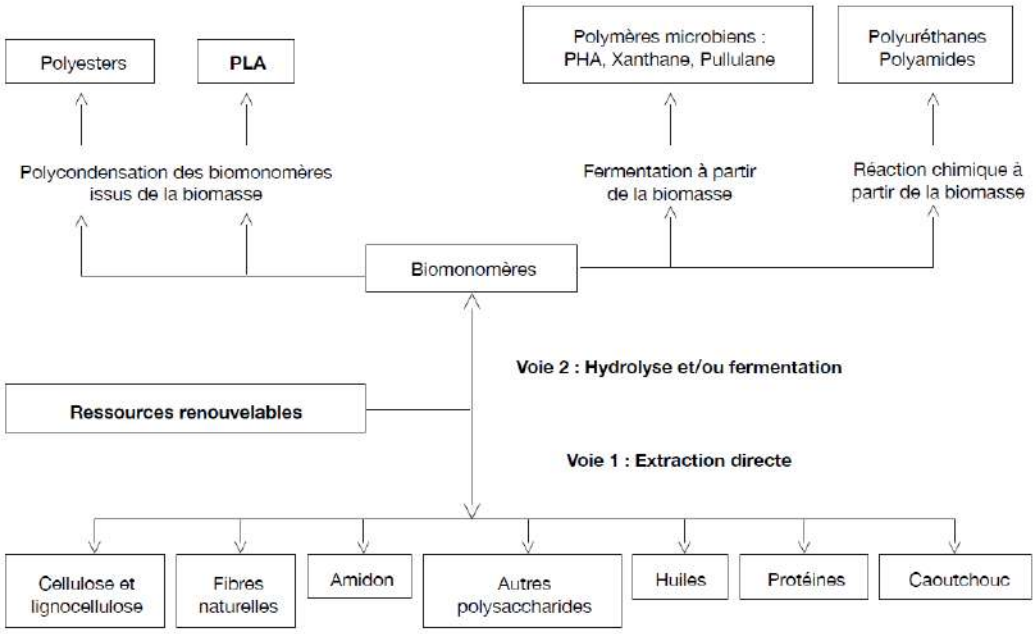


Figure I.2 : Les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétal [8].

I.1.4. Propriétés des biopolymères

Par leurs structures chimiques, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans plusieurs industries (plastique, alimentaire…etc.). La biodégradabilité est la plus importante [8].

I.1.4.1. Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces dernières sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l'H_2O [8].

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition émergeante proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes , par exemple, par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO_2, H_2O en présence d'oxygène (ou la formation de CH_4, CO_2, H_2O en absence d'oxygène) et une nouvelle biomasse [8].

Grace aux enzymes qu'ils exercent, les microorganismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des polymères [8].

La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O_2 comme les cytochromoxidases qui sont des enzymes actives dans la chaine respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases) [8].

La figure I.3 résume les différents polymères biodégradables.

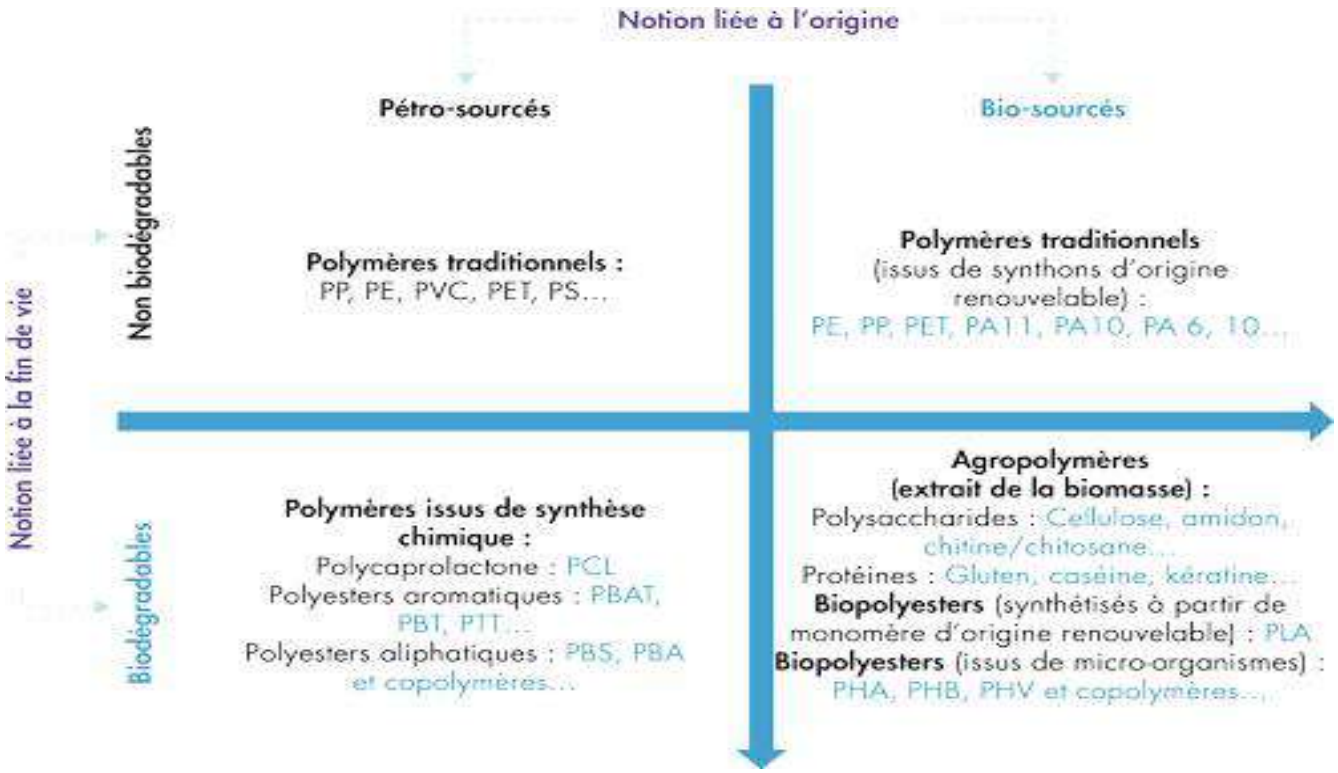


Figure I.3 : Biodégradabilité des polymères [8]

I.1.4.2. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonction polaires hydroxyle et / ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes ; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique [8].

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraicheur. Par contre, pour certains types d'emballages elle est avantageuse. En effet, la condensation et la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leurs laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [8].

Quelques exemples des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères sont donnés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères [8].

Polymères	Exemples	Perméabilité à la vapeur d'eau ($g.m^{-2}.j^{-1}.atm^{-1}$)
À base d'amidon	$MATER-BI^{TM}$	250-1000
A base d'acides lactiques	NATUREWORKS ®	325
À base de cellulose	NATUREFLEX™	30-600

I.1.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle [8].

En plus de la biocompatibilité, la biorésorbabilité d'un matériau est recherchée car pour une application médicale spécifique des matériaux biorésorbables ils peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant [8].

Les biopolyméres sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libérant des molécules assimilables et non toxiques [8].

I.1.4.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagit facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaines alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères [5].

1.1.4.5. Autres propriétés

Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières (Voir Tableau I.3) [5].

Tableau I.3 : Propriétés spécifiques des biopolymères [5].

Biopolymères	Propriétés particulières
Polymères à base d'amidon	Antistatique, anti-condensation
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz
Polymère de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensation, brillance, anti-bactériens
Polymère à base de cellulose	Transparences, antistatiques
Polyesters bactériens (polyhydroxyalconoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau
Caoutchouc	Élastomère

I.1.5. Applications des biopolymères

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères :

- La médecine,
- L'agriculture,
- Les emballages.

I.1.5.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et biorésorbabilité associés à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le Tableau I.4 [8].

Tableau I.4 : Applications médicales de quelques biopolymères [8].

Biopolymères	**Applications médicales**
Polyhydroxyalconoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, agrafe et adhésif
Polylactides (PLA)	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiel, galénique, matrice de régénération de tissu
Polyglactine (PLA-PGA)	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicaments, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Biosenseur, bactéricides, encapsulation de médicaments

I.1.5.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroitre la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite.

Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont

obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [8].

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entrainer, par exemple, une croissance des ravages et des dégâts sur les cultures [8].

I.1.5.3. En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [8].

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine d'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques (Tableau I.2). On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et légumes [8].

Tableau I.5 : Propriétés des biopolymères impliqués dans les applications d'emballages [8].

Propriétés des biopolymères	**Applications**
Transparence et brillance	Attrait pour les emballages de confiserie et produits de valeur
Mémoire de plis	Facilité de fermeture des emballages
Perméabilité à la vapeur d'eau	Empêche la condensation dans les emballages
Anti-condensation	Allonge la durée de conservation des aliments
Scellabilité à basse température	Fermeture des emballages
Barrière aux odeurs et aux arômes	Bonne conservation des aliments
Antistatique	Facilité d'ouverture des emballages
Résistance aux graisses	Emballage des aliments riches en graisse, il n'ya pas de solubilisation de molécules
Faible coefficient de friction	Imprimabilité

I.2. Les polysaccharides

I.2.1. Définition

Les polysaccharides sont composés de longues molécules linéaires ou ramifiées à glucides simples. Ces derniers sont encore appelés hydrates de carbone à cause de leur formule générique de base $C_nH_{2n}O_n$, sont des molécules organiques caractérisées par la présence de chainons carbonés porteurs de groupements hydroxyles, et de fonctions aldéhydes ou cétoniques, et éventuellement de fonctions carboxyles ou amines [9,10].

Ils se divisent en oses et osides (Voir Figure I.4) [11].

- Ose : Appelé aussi sucre simple ou monosaccharide
  - ✓ Il est non hydrolysable et porte la plupart du temps 3 à 7 atomes de carbone.
    - ✓ C'est un polyol qui porte au moins 2 fonctions alcools dont l'une au moins est une fonction alcool primaire, et une fonction réductrice carbonylée, soit :
      - **Aldéhyde** (CHO) dans ce cas l'ose est un **aldose**
      - **Cétone** (C=O**)** dans ce cas l'ose est un **cétose**

- Oside : Appelé aussi sucre complexe ou oligosaccharide, c'est un sucre hydrolysable, il peut être :
  - ✓ Holoside : son hydrolyse ne libère que des oses. On distingue les :
    - **Oligoside** : association de 2 à 10 oses par des liaisons osidiques
    - **Polyoside** : polymère formé de 10 à plusieurs milliers d'oses
      - ❖ Polyoside homogène (ou homopolyoside) pour un polymère d'un même ose.
      - ❖ Polyoside mixte (ou hétéropolyoside) pour un enchainement d'unités différentes.
  - ✓ Hétéroside : son hydrolyse libère des oses et des composés non glucidiques (aglycone).

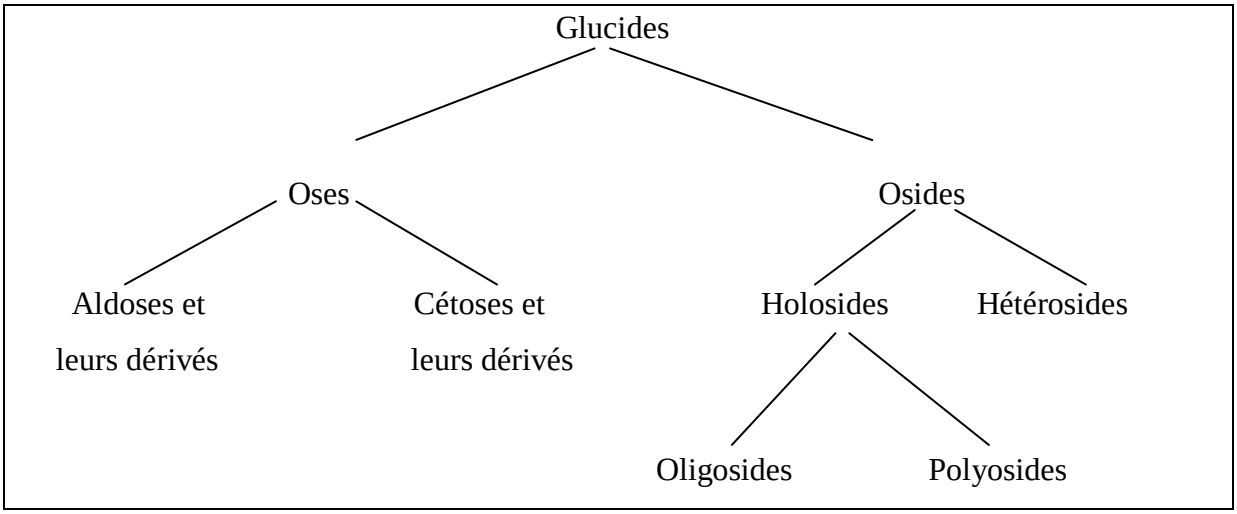


Figure I.4 : Les différentes classes et sous classes des glucides [9].

Les polysaccharides proviennent principalement des végétaux, mais il existe aussi des sources algales, bactériennes et animales. Le Tableau I.6, donne des exemples des polysaccharides les plus courants [8].

Tableau I.6 : Exemples des polysaccharides courants [10].

Sources	Polysaccharides
Animale	✓ Glycosaminoglycanes ✓ Chitine ✓ Hyaluronate ✓ Chondroitine
Bactérienne	✓ Curdlane ✓ Gellane ✓ Pullulane ✓ Xanthane
Végétale	✓ Amidon ✓ Pectine ✓ Oligosaccharides ✓ cellulose
Algale	✓ Agar ✓ Carraghénane ✓ Ulvane ✓ Alginates

I.2.2.Types des polysaccharides

Les polysaccharides ou glucanes sont des polymères de glucides qui résultent du mécanisme photosynthétique. Il en existe deux familles : les polysaccharides de réserve et les polysaccharides pariétaux [11].

I.2.2.1.Les polysaccharides de réserve

La source d'énergie pour les êtres vivants est le glucose. Principalement, on aura l'amidon chez les végétaux et le glycogène chez les animaux. Les polysaccharides de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, la cellulose et l'inuline sont des substances de réserve exclusivement végétale.

On rencontre l'amidon dans les tubercules (pomme de terre, manioc) et dans les céréales, la cellulose dans les légumes, l'inuline dans les bulbes (d'ail, d'oignon) et les racines de radis….etc [12].

I.2.2.2. Les polysaccharides pariétaux

Ces carbohydrates participent à la formation des structures organiques comme la cellulose qui participe à la structure des tissus de soutient chez les végétaux. En fait, la moitié de tout le carbone organique de la biosphère est contenue dans la cellulose, ce qui en fait qu'elle soit la molécule organique la plus abondante et la plus connue [12].

Le bois est formé d'environ 50% de cellulose et les fibres de coton sont de la cellulose presque pure. Certains polysaccharides entrent dans la composition de la capsule entourant certaines bactéries [12].

I.2.3. Propriétés physico-chimiques des polysaccharides en solution

I.2.3.1.Notion de la concentration critique de recouvrement

Lorsqu'on part d'une solution diluée et l'on augmente progressivement la concentration en polysaccharide, il existe une concentration critique (C') à partir de laquelle intervient le recouvrement des chaines macromoléculaire. La concentration de recouvrement, peut être définit par la valeur à laquelle la concentration moyenne des segments dans la solution devient égale à la concentration des segments au sein de la solution macromoléculaire [13].

I.2.3.2. Viscosité des solutions des polysaccharides

L'une des manifestations les plus remarquables observées lors du franchissement des différentes phases de concentration concerne le comportement rhéologique des solutions des polysaccharides. Deux régimes supplémentaires se manifestent : le régime non enchevêtré et le régime enchevêtré [13].

Ces deux régimes sont situés de part et d'autre d'une concentration critique, notée C″. Cette transition est importante de point de vue rhéologique dans la mesure où l'existence d'enchevêtrement confère à la solution un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué [13].

D'une manière générale, si on a [13] :

- C < C′, on a un régime dilué.
- C<C<C″, on a un régime semi dilué non enchevêtré.
- C″<C, on a un régime semi dilué enchevêtré.

I.2.3.3. Phénomène d'épaississement et de gélification

La dissolution des polysaccharides en solution aqueuse augmente nettement la viscosité de la solution. À des conditions physico-chimiques particulières tel que : pH, force ionique (FI), concentration, pression, et la température, deux cas peuvent se présenter : l'épaississement et gélification [13].

A. Propriétés d'épaississement

Les polysaccharides hydrosolubles présentent un caractère épaississant lorsque les macromolécules ne peuvent pas s'associer fortement entre elles. Leur simple présence en solution gène en particulier la mobilité du liquide dans lequel elles sont dispersées et conduit alors à une augmentation de la viscosité de la solution [13].

B. Propriétés gélifiantes

Les polysaccharides gélifiants sont ceux qui peuvent s'associer pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein duquel le liquide de dispersion est immobilisé. Pour la formation de ce réseau, les macromolécules interagissent formant entre elles sur les zones limitées ce qu'on appelle « zone de fixation » ou « zone de jonction » [13].

Les molécules gélifiantes sont caractérisées par des structures relativement organisées et aussi par un faible degré de ramification. D'autre part, la présence de groupements substituant (méthyle, sulfate) présentent des irrégularités différentes (coudes ou courbures) sur la chaine macromoléculaire, gène considérablement le rapprochement des macromolécules et empêche le phénomène de gélification [13].

CHAPITRE II
LES SUBSTANCES PECTIQUES

II.1. Introduction

L'observation d'une cellule végétale à l'aide d'un microscope électronique permet la visualisation des démarcations nettes entre les couches composant la paroi cellulaire, ainsi que la lamelle mitoyenne, région de jonction entre deux cellules. La paroi cellulaire présente deux sous divisions : la paroi primaire (P) et la paroi secondaire (S). C'est la première paroi à être achevée lors de la construction de la cellule végétale (figure II.1) [14].

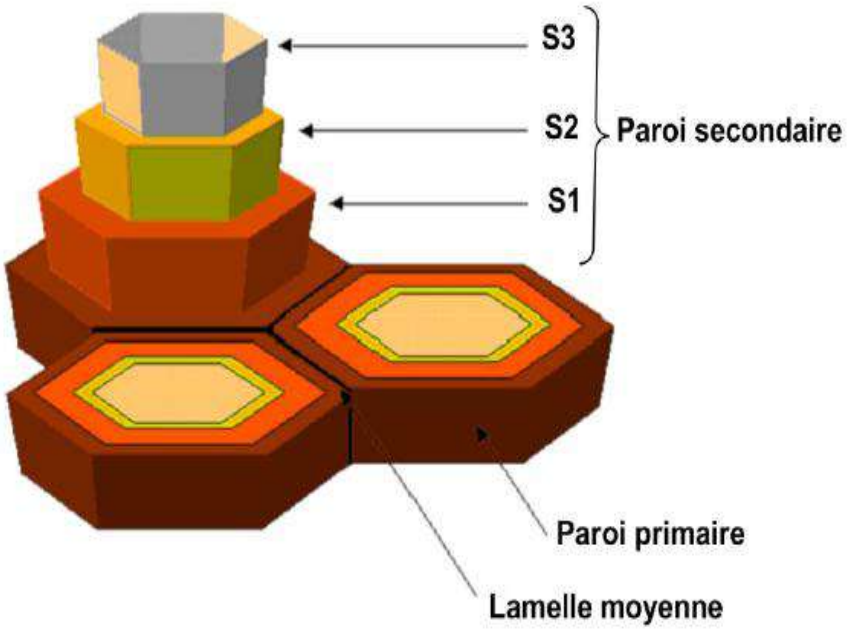


Figure II.1 : La paroi cellulaire des végétaux [14].

Donc la paroi végétale est un empilement de plusieurs couches constituées de cellulose, d'hémicellulose, de pectines et /ou de lignine dont les proportions dépendent de l'organisme producteur du tissu [15].

Dans ce présent chapitre, on s'intéressera uniquement aux substances pectiques.

Les pectines sont des polyosides complexes entrant dans la composition des parois cellulaires de la plupart des végétaux supérieurs. Elles sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne (mitoyenne), et la paroi primaire (figure II.2). Elles participent à la cohésion de la cellule et au maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques aves les autres constituants de la paroi [16].

La quantité de substances pectiques dans le végétal varie fortement en fonction de son origine botanique et de son histoire (mode de culture, période de croissance….). Bien que les pectines puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux, les sources industrielles principales sont le marc de pomme et les écorces d'agrume (citron, orange) [16].

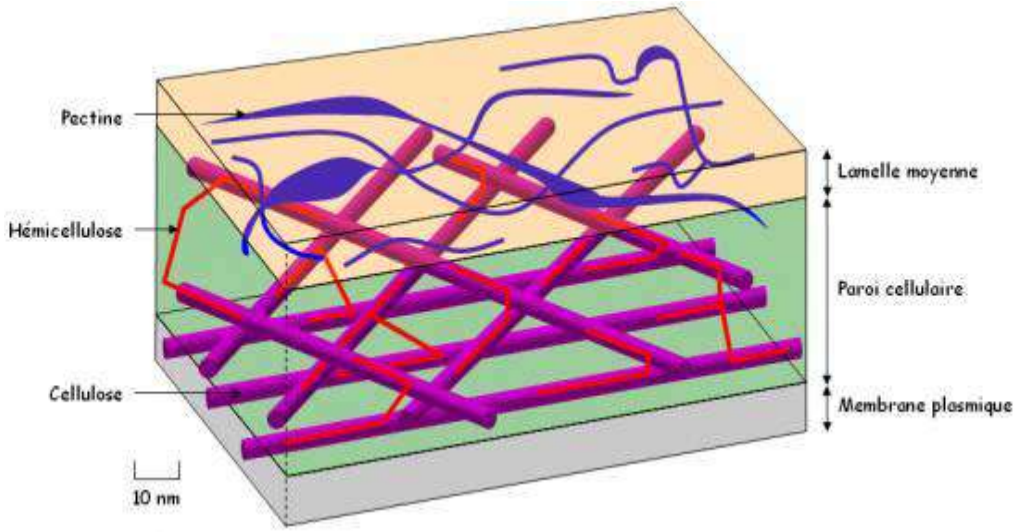


Figure II.2 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire [17].

II.2. Contours Historique

Les propriétés gélifiantes de certaines substances contenues dans les fruits, sont utilisées depuis longtemps dans la fabrication des confitures. En 1825, c'est le français J.Bracannot qui isola la molécule qu'il décrit comme responsable de la gélification. Elle fut baptisée pectine du grec Pectos : rigide/ferme. L'analyse de cette « pectine » a permis de constater qu'il ne s'agissait pas d'une molécule mais d'un groupe de composants chimiques membranaires présentant une grande hétérogénéité, tels que la cellulose, hémi-cellulose, lignine associés par des liaisons physiques et/ou chimiques. On l'appela alors « substances pectiques » ou « pectines ». Il s'agit en fait d'un groupe de polysaccharides complexes présents dans la plupart des végétaux supérieurs [17,19]. Mais les travaux les plus importants sur les pectines étaient publiés en 1951 dans la monographie américaine de Kertesz qui étudiait en détaille la chaine, l'état naturel et l'emploi des substances pectiques [18].

II.3. Origine et intérêt des pectines

La pectine est un polymère d'acide galacturonique présent principalement dans les parois cellulaires végétales. Elle peut être extraite des pépins de fruits, de la pulpe et de l'écorce de pommes, d'agrumes, de betteraves sucrières, de tournesol ou encore d'algues [19] (voir Tableau II.1).

Tableau II.1 : Teneur en substances pectiques de quelques végétaux [1].

Origine	Teneur en pectines (% de la matière sèche)
Pomme	4.5
Carotte	10
Raifort	15
Tomate	3
Marc de pomme	15-20
Capitales de tournesol	25
Marc de betterave	15-20
Albédo des agrumes	30-35

Les pectines sont un des constituants de la paroi végétale. Elles sont également le composé prédominant au sein de la lamelle moyenne. Elles maintiennent ensemble les cellules des tissus végétaux. Les pectines jouent un rôle structural dépendant des conditions ioniques du milieu (rapport H^+/Ca^{++}). Les chaines formées sont reliées entre elles pour constituer un réseau ou gel. Cet ensemble permet d'emmagasiner une grande quantité d'eau. L'hydrolyse des pectines est remarquable lors de la maturation des fruits lorsque les fibres de cellulose deviennent plus lâches [20].

D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau. Plusieurs effets bénéfiques pour la santé ont été rapportés concernant l'élimination des métaux lourds et la diminution du taux de cholestérol plasmatique [16].

Du point de vue métabolique, la pectine n'étant pas dégradée par les enzymes intestinales au cours de son passage dans l'estomac et l'intestin grêle, elle est présente sous forme macromoléculaire sur toute la longueur de l'intestin. À la différence de la cellulose, l'autre principal composant des parois végétales, la pectine est intensivement dégradée au niveau du colon [19].

II.4.Nomenclature et classification des substances pectiques

Au début des premières recherches sur la pectine, beaucoup de confusions concernant la terminologie de pectine a été créée par diverses investigations dans le domaine. En 1944, une société chimique des Etats-Unis a adopté « une nomenclature révisée des substances pectiques » qui est encore employée par beaucoup de scientifiques comme terminologie standard de pectine. Ces définitions uniformes sont comme suit [1] :

- **Substances pectiques :** Ce sont les dérivés colloïdaux complexes d'hydrate de carbone qui se produisent dedans ou sont préparés à partir des plantes et contiennent une grande proportion d'unités anhydrogalacturonique. Les groupements carboxyliques d'acides polygalacturoniques peuvent être partiellement estérifiés par les groupements méthyliques et être partiellement ou complètement neutralisés par une ou plusieurs bases [1].
- **Protopectines :** Ce sont des substances produites par les plantes et sont insolubles dans l'eau. Par hydrolyse, les protopectines donnent des pectines ou acides pectiniques [1].
- **Acides pectiniques** : Ce sont des acides polygalacturoniques colloïdaux contenant des proportions non négligeables de groupes méthyle-ester. Il se forme après hydrolyse acide, alcaline ou enzymatique de la protopectine. Les acides pectiniques, dans des conditions appropriées, sont capables de former des gels dans l'eau :
  - En milieu acide et en présence de sucre, s'il s'agit de pectines hautement méthylées.
  - Avec certains ions, dans ce cas les pectines sont faiblement méthylées.

    Les sels des acides pectiniques sont les pectinates normales ou acide [1].
- **La pectine** (ou les pectines) : Ce sont des acides pectiniques hydrosolubles de degré de neutralisation et une teneur en méthyl-ester varié. La pectine très méthylée est soluble et gélifie fortement les solutions qui en contiennent, en milieu acide et en présence de sucre (effet recherché dans la fabrication des confitures gelées). Des enzymes pectolytiques permettent de la transformer en acide pectique [1].
- **L'acide pectique** : C'est un terme appliqué aux substances pectiques composées essentiellement d'acides polygalacturoniques colloïdaux et contenant des groupes méthyl-esters libres. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans une solution d'oxalate d'ammonium à 0.75%. Les sels des acides pectiques, sont les pectates normales ou acides [1].

En raison de la commercialisation croissante des acides pectiniques faiblement méthylés et partiellement amidés pour des usages alimentaires, une définition modifiée de l'additif, pectine, a été adopté récemment par l'industrie alimentaire et les autorités législatives de nourriture. La définition suivante est conforme à la législation contemporaine de nourriture dans la plupart des pays [1].

- **Pectine** : C'est un complexe, un hétéropolysaccharide de poids moléculaire élevé comprenant principalement l'acide polygalacturonique partiellement méthyle-estérifié [1].
- **Le pectose** : C'est la combinaison entre les substances pectiques et la cellulose avant maturité. L'hydrolyse des pectoses par la pectase au moment de la maturation des fruits, libère des pectines et de la cellulose [21].

II.5. Composition chimique

La structure chimique des pectines est variable selon la source, la localisation et la méthode d'extraction. Une composition chimique et une structure générique de la pectine ont toutefois été établies dans la littérature [16].

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides, composées d'une chaine principale d'acide uronique (D-galacturonique) relié entre eux par des liaisons glycosidiques α (1⟶4) (figure II.3) [22].

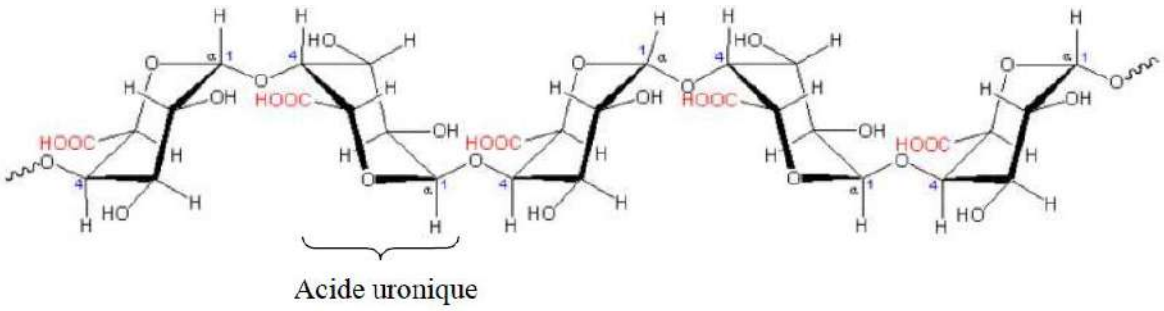


Figure II.3 : Structure d'une chaine d'acide polygalacturonique [22].

Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaines latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (Figure II.4). La macromolécule de pectines ressemble à un zig-zag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières [23].

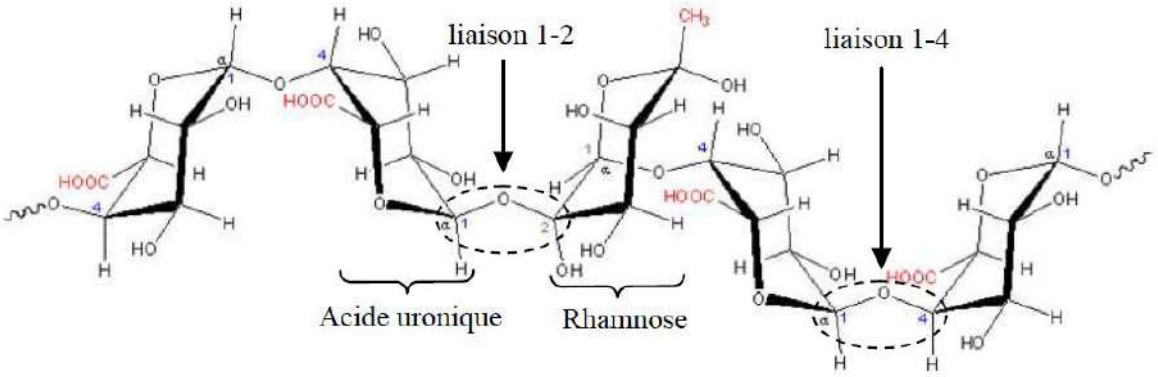


Figure II.4 : Formation d'un coude par la présence de rhamnose [23]

Pour compléter la composition chimique des pectines, il faut préciser qu'il existe des ramifications au niveau des acides D-galacturoniques comme au niveau du rhamnose par des molécules, on retrouve principalement trois oses majoritaires (L-arabinose, D-galactose et D-xylose) et d'autres minoritaires (D-glucose, D-mannose, L-fucose, et l'acide D-glucuronique). Le D-galactose et le L-arabinose donnent lieu à de longues chaines latérales, cette grande hétérogénéité fait qu'il faut parler des pectines plutôt que de la pectine. Il s'agit donc de molécules complexes (Figure II.5) [16,22].

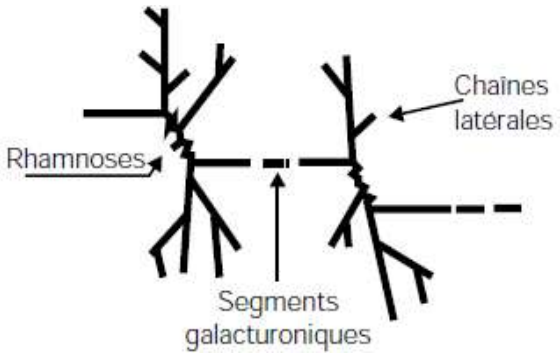


Figure II.5 : Représentation schématique de la molécule de pectine [24].

Une représentation schématique de la structure des pectines résume celles-ci en une région dite « lisse » homogalacturonique et des régions dites « chevelues » constituées par des régions rhamno-galacturoniques (Figure II.6) [16].

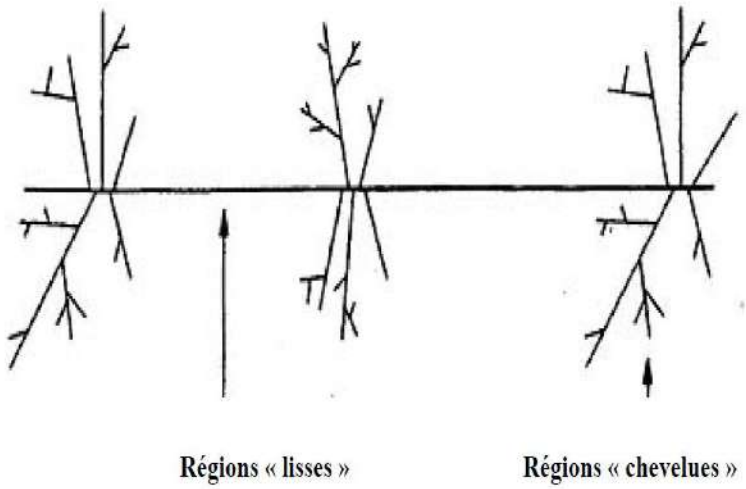


Figure II.6 : Représentation schématique des zones « lisses » et « chevelues » des pectines [16].

La fonction carboxylique en position O-6 peut être estérifiée par le méthanol, ou suite à une réaction chimique, par des groupements amides. Les fonctions hydroxyde secondaires (en position O-2 et O-3) peuvent être estérifiées par l'acide acétique (Figure II.7).

On définit le degré de méthylation (DM) comme le rapport du nombre de carboxylates méthylés sur le nombre de carboxyles présents. De même, on définit un degré d'acétylation (DA_c) comme le pourcentage de résidus galacturosyles estérifiés par un groupement acétyle [16].

Le substituant méthanol joue un rôle majeur dans les propriétés des pectines [4]. Ainsi trois catégories de pectine peuvent être distinguées [18] :

- La pectine est dite « Hautement Méthylée » (HM pour High Methoxyl) lorsque le degré d'estérification est supérieur à 50%, majoritairement présente dans la nature [16,18].
- La pectine est dite « Faiblement Méthylée » (LM pour Low Methoxyl) lorsque le degré d'estérification est inférieur à 50%, obtenus à partir des pectines HM par différentes réactions chimiques [17,18].
- La pectine est appelée « acide pectique » lorsque le degré d'estérification est inférieur à 10% [1].

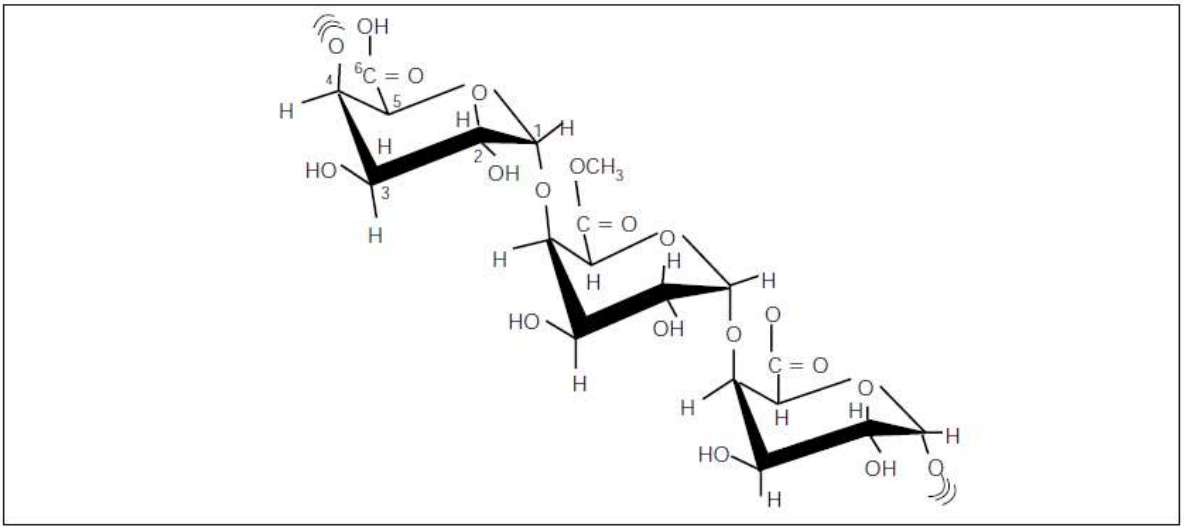


Figure II.7 : Schéma de la structure de la pectine [24].

II.6. Propriétés physico-chimiques des substances pectiques

II.6.1. La masse molaire

Les mesures de la masse molaire des pectines montrent une grande variabilité suivant la source et la méthode d'extraction. En effet, certaines méthodes d'extraction, visant à purifier les échantillons, peuvent entrainer des dépolymérisations des chaines de pectine. Le Tableau II.2 illustre à titre indicatif les différentes estimations de la masse molaire moyenne en poids(M) trouvés dans la littérature pour des échantillons de pectines de différentes sources en utilisant différentes techniques analytiques [5]. La masse molaire moyenne de la pectine commerciale varie entre 50,000 et 150,000 Daltons [25].

Tableau II.2 : Exemple des masses molaires mesurées pour différentes pectines [16].

Origine	M (kDa)	Technique analytique
Pomme	70	Diffusion de la lumière
Pomme	34.8	Chromatographie d'exclusion stérique
Citron	21 à 250	Diffusion de la lumière
Citron	32 à 336	Chromatographie d'exclusion stérique
Orange	84.5 à 102.8	Diffusion de la lumière

II.6.2.Solubilité

Les pectines se comportent comme des polyélectrolytes grâce à la présence de groupements dans leur squelette. La solubilité des pectines dans l'eau est donc liée à l'état d'ionisation des groupements carboxyles mais aussi au degré de polymérisation et à leur distribution. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaines grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère. Bien que le pH, la température, la nature et la concentration des pectines aient un rôle important sur la solubilité, celle-ci peut être augmentée en empêchant les associations moléculaires (présence de substituant, augmentation du DM) ou en augmentant la force ionique (écrantage des charges). Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaines, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu [16].

II.6.3. Viscosité des pectines en solution

Les solutions des pectines ont des viscosités relativement faibles comparées à d'autres hydrocolloïdes végétaux, et dans l'eau, les substances pectiques forment des solutions visqueuses, la mesure de la viscosité est utile pour étudier leur dégradation ou pour évaluer leur masse moléculaire. La viscosité des substances pectiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire. Mais le caractère polyélectrolytique des pectines leur confère un comportement particulier : la viscosité dépend aussi du DM et de la présence d'électrolytes ainsi que du pH [23].

Dans les solutions diluées, où les interactions entre les molécules de pectine sont négligeables, la viscosité augmente avec l'augmentation de la dissolution des groupements carboxyliques, et atteint un plateau quand presque la dissolution complète est obtenue. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation du volume hydrodynamique de la molécule provoqué par la répulsion entre les groupements carboxyliques chargés adjacents. La valeur de pK_a de la pectine est approximativement 3.3 et l'augmentation observée de la viscosité corresponds à un changement de pH de 2 à approximativement 5 [1].

II.6.4. Flexibilité

Les pectines sont considérées comme des molécules semi-flexibles avec des valeurs de flexibilité (B) variant de 0,017 à 0,074 mesurées par Axelos et Thibault et de 0,02 pour les pectines HM mesurée par Michel et al (1984). Elles se rapprochent de la flexibilité des alginates (B=0,04 (Smidsrod et Haug (1971)) [16].

II.6.5. Dégradation chimique de la pectine

La pectine est une molécule relativement stable, résistant à des températures de plus de 100°C, mais elle est dans la nature dégradée par des enzymes (pectine lyase) produites par des micro-organismes ou des champignons, dont certains (Saccharomyces Cerevisea, Bacillus Subtilis, levures….) ont été étudiés pour d'éventuels usages industriels. De nombreuses espèces phytopathogènes (exp : Erwiniacarotovora, bactérie phytopathogène résiste au froids) secrètent probablement de tels enzymes, nécessaires pour attaquer les cellules végétales. L'utilisation de ces enzymes est à la base de la clarification de jus de fruits [21].

Les substances pectiques en solution peuvent subir deux grands types de dégradation : des dé-estérifications et des dépolymérisations [1].

- Les dé-estérifications : réaction classique qui libère le méthanol (**Figure II.8**) et forme des pectates ; les conséquences de cette réaction sont industriellement importantes puisque d'une part le méthanol peut présenter des dangers pour les consommateurs et d'autre part, les pectates formés peuvent réagir avec des ions Ca^{2+} de la solution et former des précipités [1].

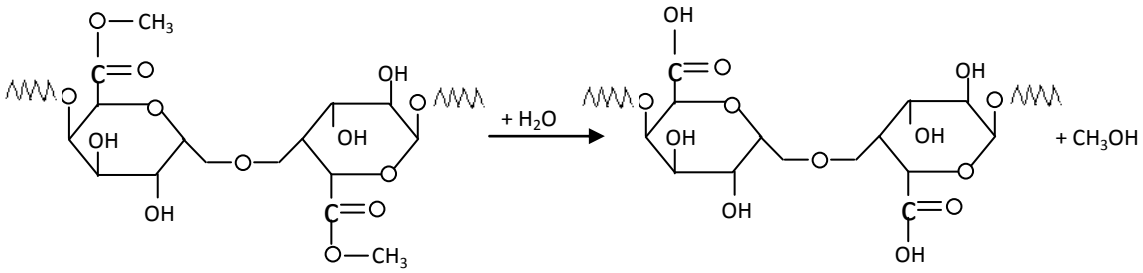


Figure II.8 : La dé-estérification des pectines [1].

- Les dépolymérisations : s'effectuant soit par hydrolyse (acide ou enzymatique) des liaisons α(1-4), soit par des réactions de β-élimination (**Figure II.9**) qui provoquent la rupture des liaisons glycosidiques adjacentes à un groupement estérifié entre les résidus d'acides galacturoniques et l'apparition d'une double liaison entre les carbones C-4 et C-5 [1].

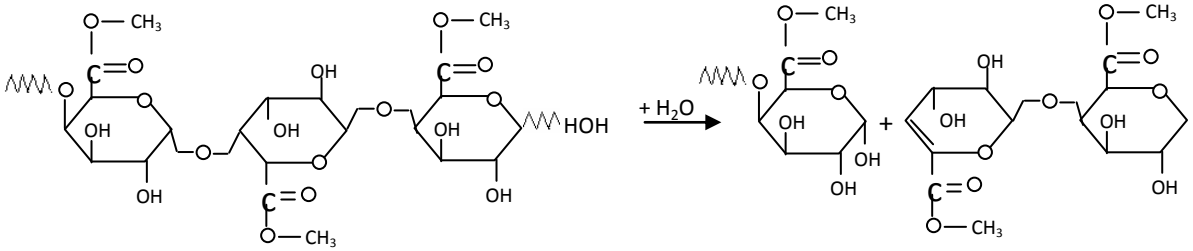


Figure II.9 : La dépolymérisation des pectines par β-élimination [1].

Ces deux types de réactions dépendent essentiellement du pH et de la température :

- En milieu acide (pH=1-3), à température inférieure à 10°C, le dé-estérification prédomine alors qu'à plus forte température la dépolymérisation a lieu plus rapidement et peut conduire à une dégradation totale des pectines [1].
- En milieu neutre ou alcalin, à basse température, les substances pectiques sont dé-estérifiées sans incidence notable sur leur degré de polymérisation. Une élévation de température favorise les réactions de β-élimination [1].

II.6.6. Gélification des pectines

Un gel se définit par une association locale de macromolécules entre elles conduisant à la formation d'un réseau infini. Un gel peut être « chimique » ou « physique » selon la nature des interactions existantes entre les constituants du réseau [1].

Les gels de pectine sont des gels physiques formés par associations locales entre les chaines macromoléculaires au niveau de zones de jonction. La nature exacte de la zone de jonction dépend de la structure chimique des pectines et doit être d'une longueur minimale pour être stable compte-tenu des caractéristiques du milieu. Outre un nombre non négligeable de facteurs intrinsèques (température, pH, force ionique, nature des ions dans le milieu…..), les mécanismes de gélification sont principalement gouvernés par l'appartenance des pectines aux familles HM ou LM [1].

II.6.6.1. Gélification des pectines HM

Une application connue depuis fort longtemps de ce type de pectine réside dans la fabrication de confitures : en présence de sucre et en milieu acide, les pectines HM présentes dans les fruits gélifiants. Les zones de jonction de ce type de gel sont formées de segments de deux molécules, ou plus, qui sont stabilisés par une combinaison de liaisons hydrogène et hydrophobe (Figure II.8). La gélification a lieu en milieu acide (pH<3,5), permettant le rapprochement des chaines de pectines par un écrantage des charges et une augmentation des liaisons hydrogène et en présence de co-soluté (généralement du saccharose) destiné à promouvoir les interactions hydrophobe en diminuant l'activité de l'eau. La gélification se produit au cours du refroidissement dans les conditions appropriées. La vitesse de gélification augmente si la température ou le pH diminue et si le DM ou la teneur en co-solutés augmente. Les gels obtenus ne sont pas thermoréversibles [1].

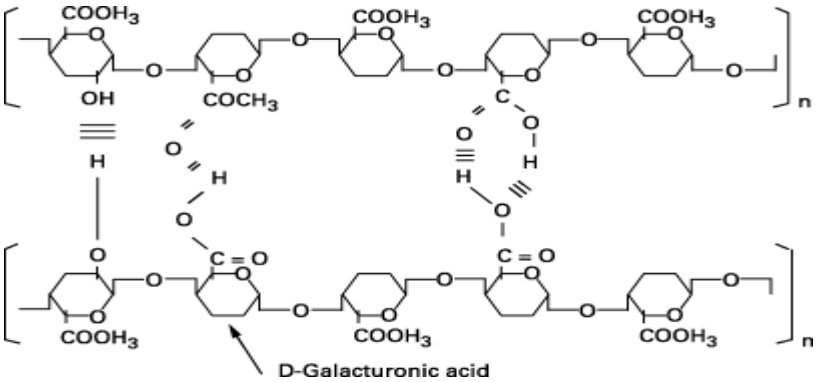


Figure II.10 : Mécanisme de gélification des pectines HM [26].

II.6.6.2. Gélification des pectines LM

Le mode de gélification des pectines LM est totalement différent de celui des pectines HM. Il requiert la présence d'ions divalents et conduits à des gels qui peuvent être thermoréversibles. Une augmentation de la température se traduit par affaiblissement des zones de jonctions et une diminution de la force du gel. Bien que les propriétés des gels de pectines LM soient bien connues (et employées industriellement), la nature des gels d'un point de vue structural reste encore discutée [1].

Le calcium est le principal ion utilisé pour la gélification des pectines LM car il est naturellement présent dans les fruits ou ajouté artificiellement. Comme les pectines LM, la gélification des alginates a également lieu en présence de calcium. L'agrégation des chaines d'alginate a été présentée comme un phénomène électrostatique suivant le modèle de la boite « boite à œuf » proposée par Grant et al [1].

Le modèle de la boite à œuf (Figure II.11.b) est basé sur la formation de cavités électronégatives entre deux chaines pectiques pouvant accommoder les ions divalents. Les zones de jonction s'établissent dans les régions galacturoniques par des liaisons ioniques au niveau des fonctions carboxyliques. Outre les deux oxygènes carboxyliques, deux atomes d'oxygène d'origine hydroxylique, deux oxygènes cycliques ainsi que deux autres atomes participent aux liaisons entre les unités galacturoniques contribuent à la liaison du calcium grâce à leur paire d'électrons libre. Il a été suggéré que sept fonctions acides consécutives sur les chaines galacturoniques participent à la zone de jonction sont nécessaire à la formation d'une zone de jonction stable. La gélification du système se ferait en deux temps. Dans un premier temps, les zones entre les segments de chaines galacturoniques en présence de calcium se forment conduisant ainsi à une dimérisation des chaines polymériques (Figure II.11.a). Dans un second temps, une agrégation des dimères formés a lieu pour former le réseau gélifié (Figure II.11.c) [16].

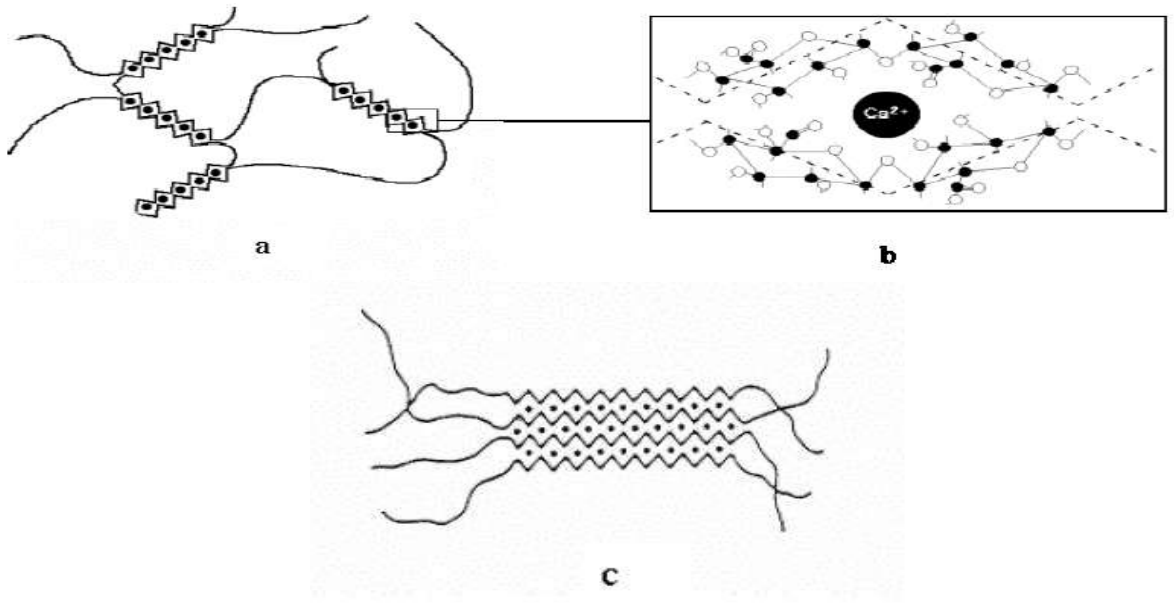


Figure II.11 : Représentation schématique de la gélification des pectines LM [16].

(a): les chaines de pectines se rapprochent deux à deux autour des ions calcium (dimérisation).

(b) : le schéma d'interactions électrostatiques de la « boite à œuf ».

(c): les dimères s'agrègent entre eux pour former un gel.

II.7. Utilisation de la pectine

Le caractère hydrophile et anionique de la pectine en solution a conduit à la proposer au même titre que les alginates ou la cellulose, comme absorbant intestinal, les fonctions carboxyliques non estérifiées pouvant former des complexes avec les cations, tels que le calcium, le magnésium ou le fer, empêchant ainsi leur résorption digestive. Par ailleurs, elle est employée dans l'industrie agro-alimentaire en tant qu'additif gélifiant, épaississant, stabilisant ou émulsifiant. Enfin, elle entre dans la composition de spécialités pharmaceutiques pour ses propriétés anti-acides, hémostatiques ou antidiarrhéiques [27].

II.7.1.Industrie alimentaire

La pectine a la propriété de former un gel avec du sucre. Pour cette raison, elle est employée, en combinaison avec le sucre, comme agent d'épaississement dans l'industrie alimentaire [28], les différentes utilisations des pectines en industrie alimentaire peuvent être résumées comme suit [1]:

- Préparation des confitures et des gelées.
- Confiture pour yaourt et produits laitiers divers.
- En confiserie dans les pâtes à fruits et confiseries gélifiées.
- Produits pour fourrage et décor (biscuiterie et pâtisserie).
- Produits pauvres en matière sucrée (laits gélifiés, sauces de nappage ou de décors aux fruits pour crèmes glacés….).

II.7.2. Industrie pharmaceutique

Dans le sang, les pectines ont une action immunologique par l'activité de formation des anticorps et une action détoxifiante sur les métaux lourds (plomb). Elles ont par ailleurs, une action antidiarrhétique et antivomitive. Les pectines protègent les vaisseaux sanguins contre l'antérosclérose par la diminution d'absorption intestinale des lipides et du cholestérol. Dans les applications pharmaceutiques, la pectine a beaucoup d'intérêt comme excipient pour des systèmes de libération de médicaments. La libération du médicament du colon peut être réalisée avec des formes galéniques contenant la pectine, seul ou en combinaison avec d'autres polymères. Le profil de libération du médicament peut être changé en fonction du degré d'estérification. La pectine à des propriétés bio-adhesives, qui peuvent être exploitées pour la libération nasale. De plus, la pectine est une fibre alimentaire soluble qui diminuerait les risques du cancer du côlon. La pectine peut être formulée en solution, gel, ou un film et être employée en sirops, suspensions, pastilles, pates, comprimés et capsule [1].

II.7.3. Industrie cosmétique

Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et de cheveux. Les gels de pectine peuvent être employés pour préparer des pates sans utilisation des agents tensioactifs. Dans l'industrie cosmétique, la pectine est utilisée dans la fabrication des vernis, des huiles et des crèmes. Elle est utilisée comme un agent épaississent et stabilisant dans les gels pour les cheveux, les lotions et les shampooings [28].

II.7.4. Intérêt thérapeutique de la pectine

La pectine joue un rôle important dans la santé. Elle fait partie des fibres alimentaires solubles, connues pour ralentir le passage des aliments dans l'intestin, ce qui prolonge l'absorption des nutriments (la pectine est un absorbant au niveau intestinal), évitant ainsi des hausses subites du sucre dans le sang. Elle a aussi comme propriété de lier partiellement le sucre et le cholestérol lors de leur passage dans l'intestin et alors en diminuer l'absorption ce qui explique en partie ses effets bénéfiques par rapport aux maladies cardio-vasculaires et au diabète. Elle peut également aider des gens souffrants de diarrhée à trouver des selles de consistance normale (antidiarrhétique) [29]. La pectine possède également une action hémostatique (permettant une petite hémorragie dans le sang), une action immunologique par l'activité de formation des anticorps et une action détoxifiante sur les métaux lourds [30].

CHAPITRE III
MODIFICATION CHIMIQUE DES BIOPOLYÈRES

III.1. Introduction

Les macromolécules glucidiques sont très largement présentes dans tous les organismes vivants, constituant la majeure partie des carapaces d'insectes, des parois cellulaires, des bactéries, et se trouvent impliquées chez l'homme et l'animal dans la protection et le bon fonctionnement de certains tissus de l'organisme. Associées à des protéines et à des lipides, elles apparaissent comme le chainon nécessaire à de nombreux processus biologiques. Ces différences d'origine se traduisent par des différences de structure, différences étroitement liées à des fonctions et à des propriétés spécifiques, qui permettent de comprendre l'intérêt économique de ces macromolécules. Avec ou sans valeur nutritionnelle, les biopolymères glucidiques sont les composés de base des industries alimentaires, qui vont affecter les propriétés rhéologiques pour renforcer, modifier, stabiliser la texture des différents aliments [1].

Depuis, les polysaccharides naturels traditionnels jusqu'à ceux issus de la biotechnologie, c'est toute une palette des propriétés physico-chimiques qui est ainsi disponible, en permettant toutes les mises en œuvre envisagées en fonction des applications visées : épaississant, rétenteur d'eau, stabilisant, liant, gélifiant, floculant, etc. Compte tendue tout ce potentiel, l'usage de ces biopolymères intéresse de nombreux autres domaines d'application, pour lesquels l'utilisation de méthodes de modifications chimiques n'est plus prescrite, modifications qui vont encore permettre d'élargir l'éventail de toutes les propriétés [1].

Dans ce chapitre, les différentes voies de modification des propriétés physico-chimiques des polymères seront exposées. Une importance particulière est accordée à ce sujet aux polysaccharides du fait de la diversité exceptionnelle de leur structure et de leurs fonctions qui justifie leurs large utilisation pour des applications biologiques (alimentaire, médecine, pharmacie et cosmétique). Les différents travaux effectués à ce sujet seront aussi exposés brièvement en particulier ceux d'obtenir des biopolymères amphiphiles.

III.2. Fondements de la réaction des polymères

La modification chimique des polymères permet de préparer d'autres polymères dont le monomère n'existe pas tel que le poly (alcool vinylique), de modifier des polymères naturels (cellulose, caoutchouc…..) et préparer une gamme très large de produits à partir d'un seul polymère [31].

Les polymères peuvent participer aux mêmes réactions que leurs homologues de faible masse. Toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère. Cependant, les mécanismes et la cinétique peuvent être très différents dans le cas d'une molécule de faible taille et de polymère [31].

Le comportement chimique d'un groupe appartenant à un polymère dépend de sa réactivité intrinsèque et de son voisinage immédiat. Il peut en plus y avoir des interactions entre des groupes éloignés de la macromolécule par suite de repliement de chaines [31].

D'une façon générale, la réactivité d'un groupe appartenant à un polymère dépend des facteurs suivants [31] :

- Groupe fonctionnels isolés.
- Concentration.
- Cristallinité.
- Effet de la solubilité.
- Réticulation.
- Effets stériques.
- Effet électrostatique.
- Influence des groupes voisins.
- Interactions hydrophobes.

La modification chimique des polymères permet de fixer, par liaison covalente à la surface d'un support polymérique une ou plusieurs molécules ou fragments apportant des propriétés spécifiques [32].

D'habitude, cette insertion se déroule selon deux voies [26] :

1. Réactions sur la principale chaine de polymère qui provoque des réactions de dégradation accompagnées par une diminution du poids moléculaire ou des réactions intermoléculaires qui donnent des structures tridimensionnels et la synthèse de copolymère.
2. Réactions sur les unités de chaine non principale produisant un changement de la composition chimique du polymère sans aucune influence sur le poids moléculaire.

III.3. Grandes classes des réactions sur les polymères

À partir d'un polymère de départ on peut souvent préparer un nombre important de polymères dérivés. Par exemple, on peut préparer à partir de la cellulose des produits de grande importance industrielle qui ne peuvent être obtenus que par modification (ex : la carboxymethycellulose (CMC), hydroxymethycellulose (HEC), la méthycellulose (MC), l'hydroxypropyl cellulose (HPC)…..ect [33].

Les principales voies de modification chimiques d'un polymère sont [34]:

A. ***Réaction de substitution*** : Dans ce cas, il peut y avoir une substitution entre un groupement du polymère et un agent chimique approprié. On cite principalement la chloration, l'amination (quaternisation) ; l'estérification et enfin l'ajout d'un agent chimique réducteur comme les hydrures.
B. ***Réaction d'élimination*** : Différentes réactions d'élimination sont susceptibles de modifier la structure primaire du polymère et d'apporter de nouvelles fonctionnalités. Citons par exemple les réactions de *Déshydrochloruration, Déshydratation*…..
C. ***Réaction d'addition :*** Un certain nombre de réactions d'addition par voie radicalaire contribue de toute évidence à la modification chimique d'un composé polymérique. Les additions par mécanisme ionique ou par mécanisme concerté conviennent aussi dans certaines démarches visant la modification chimique.

III.4. Modification chimique des polysaccharides

Les polysaccharides offrent un ensemble impressionnant de structures primaires et de conformations. Leurs omniprésences et leurs divers rôles dans les systèmes biologiques témoignent du large spectre de leurs fonctionnalités. Il est connu depuis longtemps que les caractéristiques et les utilisations des polysaccharides natifs peuvent être considérablement élargies par des modifications de sa structure primaire et la présence de charge anionique ou cationique. Ces transformations vont influer directement sur la conformation du polymère, son hydrophobie, sa solubilité, voir sa stabilité. Toutes ces modifications auront donc un impact conséquent sur les propriétés biologiques, chimiques et physiques [41].

De nombreuses connaissances sont disponibles concernant la modification de polysaccharides. Les techniques de modification des polysaccharides peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles soient sélectives ou non :

- Les méthodes non sélectives introduisent les substituants de façon plus ou moins aléatoire.

- Les méthodes sélectives exploitent les différences de réactivités chimiques des groupements fonctionnels disponibles tels que les fonctions carboxyles, hydroxyles ou amines. En absence de tels sites, la sélectivité de la réaction dépend d'activations sélectives ou de l'introduction des fonctions réactives appropriées par des méthodes chimiques ou enzymatiques [41].

Parmi les avantages des réactions sélectives, l'utilisation de réactifs et de conditions de réactions douces permettent d'éliminer ou de minimiser la formation de produits secondaires et/ou la dégradation partielle ou la dépolymérisation des polymères natifs qui sont associées de façon aussi systématiques aux méthodes de fonctionnalisation non sélectives. Des réactions classiques tels que l'introduction de groupements alkyles, hydro alkyles, halogènes, nitrates, phosphates, sulfates, sulfonâtes…. ne sont généralement pas sélectives mais un certain degré de sélectivité peut être obtenu sous des conditions de réactions bien choisies. Parmi les avantages des fonctionnalisations sélectives on peut aussi citer que celles-ci facilitent la caractérisation des produits et elles peuvent également jouer un rôle essentiel dans l'établissement de connaissances fondamentales sur les relations structures/propriétés, limitées dans le cas spécifique des polysaccharides du fait, entre autre, de leur complexité intrinsèque (hétérogénéité en termes de structures, de distribution de masse molaire…). Un autre facteur important qui distingue les polysaccharides des autres types de polymères est leur réactivité chimique unique, en effet, même pour les polysaccharides les plus simples, il existe intrinsèquement plusieurs sites de fonctionnalisations potentiels par monomère, ceci implique donc des réactivités différenciées, complexes à contrôler [41].

La fonctionnalisation des polysaccharides c'est l'apport des charges (amination, sulfatation, phosphatation…..etc.), ou augmentation de l'hydrophobie ou l'hydrophilie de ces polysaccharides par greffage des groupements fonctionnels appropriés. En général, l'hydrophobisation des polysaccharides hydrophiles peut être effectuée soit en dérivant des groupes fonctionnels intrinsèques (par ex : COOH, NH_2, OH…….etc.), ou en introduisant des groupes fonctionnels réactifs en utilisant la méthodologie chimique ou enzymatique. Pour des modifications chimiques, des réactifs chimiques contenant de longs groupes d'alkyles ou d'acyles (C_{10}-C_{18}) ont été généralement employées [43,44].

III.5. Modification chimique de la pectine

Plusieurs polysaccharides tels que l'alginate, le chitosane, la cellulose, la dextrine…..etc. ont été utilisés pour le développement de nouvelles gammes de dérivés polymériques amphiphiles grâce à leurs haute biocompatibilité, innocuité, biodégradabilité et leur possibilité de modification chimique. La structure amphiphile détermine les propriétés tensioactives. Ils présentent principalement des pouvoirs mouillant, stabilisant, détergent et émulsifiant [36].

La pectine est un hétéropolysaccharide (pKa=3-4) des parois cellulaires végétales [37]. Ce caractère anionique de la pectine la rend susceptible aux interactions avec d'autres groupements réactionnels de divers composés [38]. La multifonctionnalité de la pectine est due principalement au degré d'estérification des groupes carboxyliques qui influencent la solubilité, la gélification, et les propriétés émulsifiants. Ces propriétés fonctionnelles de la pectine peuvent être augmentées ou même changées en introduisant de nouveaux groupements fonctionnels sur sa chaine principale [39, 40, 42].

La modification chimique de la pectine (amidation, trans-estérification) est relativement facile à cause de la présence de groupements naturels d'esters méthyliques dans les macromolécules pectiques et elle modifie de façon significative les propriétés physico-chimiques et biologiques des pectines. L'introduction de groupements non polaires augmente le caractère hydrophobe de ces macromolécules, et il a été signalé que les esters d'alkyle de la pectine et des acides pectiques adsorbent les acides biliaires, les acides gras et le cholestérol. Crescenzi and Callegaroont préparé un certain nombre de pectines très substituées d'alkyle et d'aryl-esters, pratiquement insolubles dans l'eau. L'acylation et la méthylation des pectines ont été utilisés pour réduire la solubilité de ces polysaccharides pour les rendre utilisables en tant que systèmes de libération des médicaments [45].

Un polymère amphiphile contient deux groupements : polaire et apolaire. Le N-alkylpectinamide est un exemple d'un polymère amphiphile avec un groupe polaire ; la chaîne principale (D-galacturonique) et un groupe apolaire, c'est le n-alkylamine. Les polymères légèrement substitués ont des propriétés tensioactives. Les N-Alkylpectinamides ont certains avantages en comparaison avec d'autres dérivés alkylés de la pectine. Premièrement, leur préparation ne nécessite pas des conditions extrêmes. Deuxièmement, la liaison amide est suffisamment résistante à l'hydrolyse acide ou alcaline. De plus les rendements de N-alkylamides préparés par la réaction de la pectine avec des amines aliphatiques non ramifiés sont relativement élevés. Le rendement le plus élevé a été observé pour la réaction de la

pectine avec la méthylamine. Les caractéristiques physico-chimiques de ces dérivés, notamment leur solubilité dans l'eau, dépend du degré de substitution, c'est à dire du contenu des groupements hydrophobes liés à la pectine. Les dérivés ainsi obtenus montrent de nouvelles propriétés intéressantes [45].

Récemment, Zouambia et al. [46] ont préparés des pectines modifiées par des amines primaires dans un milieu biphasique en présence du méthanol. Ils ont atteint des degrés de substitution allant jusqu'à 18 % déterminés par décomposition des spectres infra-rouge. Ces dérivés marquent des solubilités importantes dans l'eau. Les dérivés obtenus révèlent de nouvelles propriétés tensioactives.

III.6. Avantages et inconvénients de la modification chimique

Pouvoir modifier chimiquement un polymère pour lui conférer de nouvelles propriétés en fonction d'une application donnée, peut présenter un intérêt capital pour son développement. Cependant, cette voie associée à une simplicité apparente assure un produit avec une bonne forme physique [28], cette dernière est attachée à un certain nombre d'avantages et mais aussi d'inconvénients qui peuvent s'illustrer comme suit [36,37]:

- Difficulté de la purification du polymère après la modification.
- Les réactions peuvent être quantitatives et effectués dans des conditions modérées parceque chaque groupement indésirable qui est constitué par une réaction secondaire deviendra une partie de la chaine du polymère.
- Il faut prouver que la dégradation du polymère (éventuellement sensible) ne se produit pas pendant la réaction de modification.
- La distribution des groupements fonctionnels dans les polymères modifiés n'est pas toujours uniforme.
- Les réactions secondaires indésirables conduisent à un changement de la nature chimique et des propriétés physique du polymère initial.

III.7. Champs d'application des polysaccharides modifiés

La modification et la production des polysaccharides peuvent être utilisées dans la chimie et les matériaux (polymères, texturants, principe actif, cosmétiques, intermédiaires chimiques…….etc.) dans le but de :

- Réduire les couts de production (compétitivité des procédés d'obtention de ces molécules),
- Obtenir de nouvelles ou meilleures fonctionnalités,
- Diminuer l'impact sur l'environnement (substitution de la biomasse aux ressources fossiles, biodégradabilité, faible écotoxicité……etc.) [21].

Les polymères fonctionnalisés qui contiennent des nouveaux groupes fonctionnels ont connu une attention considérable dans les industries suivantes :

- Agroalimentaire (agent gélifiant, texturant),
- Cosmétique (agent émulsifiant, lubrifiant, tensioactif),
- Pharmaceutique (systèmes de libération des matières actives, tensioactives) [21].

CHAPITRE IV
ETUDE EXPÉRIMENTALE

IV.1. Introduction

La modification chimique des pectines est le but principal de cette présente étude, afin d'aboutir à notre but, une série de multiples expériences a été faite.

Les propriétés de la pectine peuvent être modifiées grâce à son caractère anionique qui la rend susceptible aux interactions avec d'autres groupements fonctionnels.

C'est dans cette thématique qu'on a voulu trouver un bon solvant pour la réalisation de la modification dans un milieu monophasique, c'est-à-dire dans un milieu homogène.

Notre étude expérimentale a été subdivisée en deux grandes parties :

- La première partie est relative à la modification chimique des pectines industrielles, en modifiant leur propriété hydrophilique en vue de l'élaboration d'une nouvelle substance d'origine polysaccharidique dotée de nouvelles propriétés physico-chimiques. Aussi une carboxyméthylation de la pectine est également envisagée dont le but de modifier le caractère hydrophile de ces macromolécules.

- La deuxième partie est consacrée à la recherche d'un solvant ou un mélange de solvants dont le but est de réaliser la modification dans un milieu homogène afin d'augmenter le taux de substitution.

Les dérivés des pectines obtenus ont été soumis à des caractérisations physicochimiques appropriées.

IV.2.Produits et matériels utilisés

IV.2.1.Produits utilisés

L'origine et la pureté des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail sont décrits dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés.

Réactifs et solvants	Pureté (%)	M (g/mol)	Fournisseurs
Acide sulfurique H_2SO_4	95-98	98.08	Sigma-aldrich
Acide chlorhydrique HCl	37	34.46	Reidel-deHaën
Acide acétique $C_2H_4O_2$	99	60.05	Reidel-deHaën
Hydroxyde de sodium NaOH	-	40.00	Reidel-deHaën
Hexamétaphosphate de sodium (NaPO3)6	-	611.77	Fluka
Ethanol C_2H_6O	96	46.07	Reidel-deHaën
Méthanol CH_3OH	99.7	34.04	Sigma-aldrich
Chlorure de sodium NaCl	-	58.44	Fluka
Pectine industrielle de pomme issue d'une source végétale	-	-	Fluka analytical
Pectine industrielle de citron issue d'une source végétale			Sigma life science
Dodecylamine ($C_{12}H_{27}N$)	98	185	Sigma-Aldrich GmbH, RIEDSTR.2, D-89555 Steinheim, Germany
Diméthylsulfoxyde (DMSO) : solvant polaire organique de formule bruteC_2H_6OS	99.5	78.13	Sigma -Aldrich laborcheikaliemGmbH
Acide Chloroacétique $ClCH_2COOH$	99	94.5	Sigma-Aldrich LaborchemikalienGmbH

IV.2.2.Matériels utilisés

- **Etuve :** appareil de séchage d'une température maximale de 220°C.
- **pH-mètre :** de type Jenway muni d'une cellule qui peut mesurer le pH de 0 à 14 à une température de 0°C à 80°C.
- **Spectrophotomètre FTIR :** un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'absorptions entre 400 cm-1 et 4000 cm-1.
- **Pompe à vide:** de type stuart.
- **Four à moufle :** type LM312.06, DB005001, Nertz : 230V/50HZ/2.8Kw.
- **Viscosimètre capillaire :** un micro viscosimètre type Ubdelhode (SCHOTT Gerate) type 525 20/II. App. Nr.910 516 (Germany).
- **Balance électronique** : précision 10^{-4} g.
- **Agitateur à plaque chauffante**: type Janke et Kunkel IKA-WERK.
- **Secoueur** : type Vortex – Germany (VTX 400) avec une vitesse maximale de 40 Hertz.
- **Tensiomètre** : type CSC Du Nouy 70545 à anneau en platine.

IV.3.Caractérisation physicochimique des pectines

Avant de passer à la modification, les deux pectines utilisées ont été soumises à divers tests physicochimiques.

IV.3.1.Aspect général

Les pectines utilisées sont des poudres fines inodores avec une coloration qui s'étale de jaune pâle pour la pectine du citron au brun pour la pectine de pomme. La figure IV.1 représente des échantillons des pectines utilisées.



Figure IV.1 : Les pectines utilisées

(a) : Pectine de citron; **(b) :** Pectine de pomme

IV.3.2.Degré d'estérification (DE)

Le degré d'estérification des pectines est déterminé par la méthode titrimétrique. Un échantillon de pectine (500mg) a été transféré dans un erlenmeyer de 250ml, humidifié avec 2ml d'éthanol et dissous dans 100ml d'eau distillé. Après la dissolution complète, 5 gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées, et la solution a été titrée avec NaOH (0.5M) et le résultat est enregistré comme **titre initial**. Puis, 10ml de NaOH (0.5M) a été ajoutée, et le mélange a été agité rigoureusement, et laissé reposer 15min, ensuite 10ml d'HCl (0.5M) a été ajoutée et le mélange a été agité jusqu'à disparition de la couleur rose. Cinq gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées et la solution est titrée avec NaOH (0.5M) jusqu'à l'apparition d'une couleur rose clair. Ce volume de titrage est enregistré comme le **titre final** [47].

Le DE est calculé à partir de la formule suivante :

$$DE(\%)=\frac{\text{titre final}}{\text{titre initial} + \text{titre final}} \times 100 \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Les résultats du calcul du degré d'estérification sont représentés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Degré d'estérification des pectines

Pectine	**Titre initial**	**Titre finale**	**DE (%)**
Citron	0.32	0.30	63
Pomme	0.20	0.48	70.58

La détermination du degré d'estérification, nous a permis de conclure que les deux pectines utilisées sont dites hautement méthylées avec un degré d'estérification supérieur à 50% et qui est de l'ordre de 63% pour la pectine issue des écorces du citron et de l'ordre de 70% pour celle de pomme.

Il est à noter que le DE est un paramètre d'intérêt qui influence fortement la solubilité des pectines et leur tendance de former un gel.

IV.3.3.Teneur en humidité

La teneur en humidité a été calculée selon la méthode proposée par McCready [48]. Un échantillon de pectine de 0.125g est chauffé dans l'étuve à 105°C pendant 3h. L'échantillon est gardé pour la détermination du taux de cendres.

La teneur en humidité (H) est exprimée en pourcentage, et elle est donnée par la formule suivante :

$$H(\%)= \frac{m_{0-}\ m_1}{m_0} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Avec : m_0 : poids initial de la pectine en g ;

m_1 : poids de la pectine après séchage en g ;

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Teneur en humidité des pectines

Pectine	**m_0 (g)**	**m_1 (g)**	**H (%)**
Citron	0.125	0.114	8.8
Pomme	0.125	0.113	9.6

Les résultats obtenus montrent que les deux types de pectines ont des teneurs en humidité inférieurs à 10%. Ce niveau de perméabilité permet une bonne conservation des pectines. Il faut noter ici que, le mode de stockage a aussi une influence sur la teneur en humidité. De ce fait, il faut stocker les pectines dans des flacons hermétiquement fermées et dans des endroits secs.

IV.3.4.Taux de cendre

Un échantillon de pectine (0.5g) a été incinéré dans un four à moufle à 600°C pendant 4h, puis refroidi et stocké dans un dessiccateur [49]. Le taux de cendre est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule suivante :

$$C(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \qquad \textbf{(IV.3)}$$

Avec : m_1 : poids initial de pectine en g ;

m_2 : poids de pectine après incinération en g ;

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Taux de cendre des pectines

Pectine :	m_1	m_2	C (%)
Citron	0.16	0.0041	2.6
Pomme	0.16	0.0030	1.87

Les pectines ont un taux de cendre variant entre 1 et 2%. Ces résultats montrent que les deux pectines contiennent presque le même taux de cendre qui est souvent les oxydes de métaux restés après calcination de toute matière organique.

IV.4.Modification chimique des pectines

IV.4.1.Amidation dans un milieu hétérogène

IV.4.1.1. Introduction

Dans cette partie du travail, on s'est intéressé à l'hydrophobisation des substances pectiques par greffage des chaines hydrocarbonées aliphatiques et plus essentiellement par substitution d'une amine primaire (Dodecylamine) sur les unités de l'acide galacturonique, ce qui correspond à la fixation de groupements très hydrophobes. L'influence du rapport pectine/amine sur le taux de substitution sera ainsi étudiée.

IV.4.1.2. Protocole expérimental d'amidation

L'hydrophobisation de la pectine par amidation a été effectuée dans un milieu hétérogène selon la méthode décrite pat Sinitsia et al. [50].

La pectine (1g) a été suspendue dans 25 ml de méthanol (solution 1) et 2 g de N-dodecylamine a été dissous dans 60 ml de méthanol (solution 2). La solution 2 a été ajoutée graduellement à la première solution sous agitation continue. Les réactions ont été effectuées dans des erlenmeyers fermés et couverts en papier aluminium sous agitation continue à une température ambiante pendant 7 jours. À la fin de chaque réaction, le mélange a été filtré afin de séparer le produit sous forme solide, puis lavé avec le méthanol trois fois à la température appropriée pour éliminer l'amine libre, puis 3 fois lavé avec l'HCl (0,1 mol/l) qui est préparé dans eau/éthanol à 96% (v :v) pour convertir les groupements carboxyliques ionisés à la forme de proton. Cette étape est nécessaire pour l'hydrolyse du sel d'alkylammonium qui peut être formé au cours de la réaction de la pectine avec l'alkylamine. Finalement, le produit a été lavé avec l'éthanol à 80%, filtré et séché à 60°C pendant 6h [51].

Le protocole expérimental d'amidation de la pectine dans un milieu biphasique est résumé sur l'organigramme de la figure IV.2.

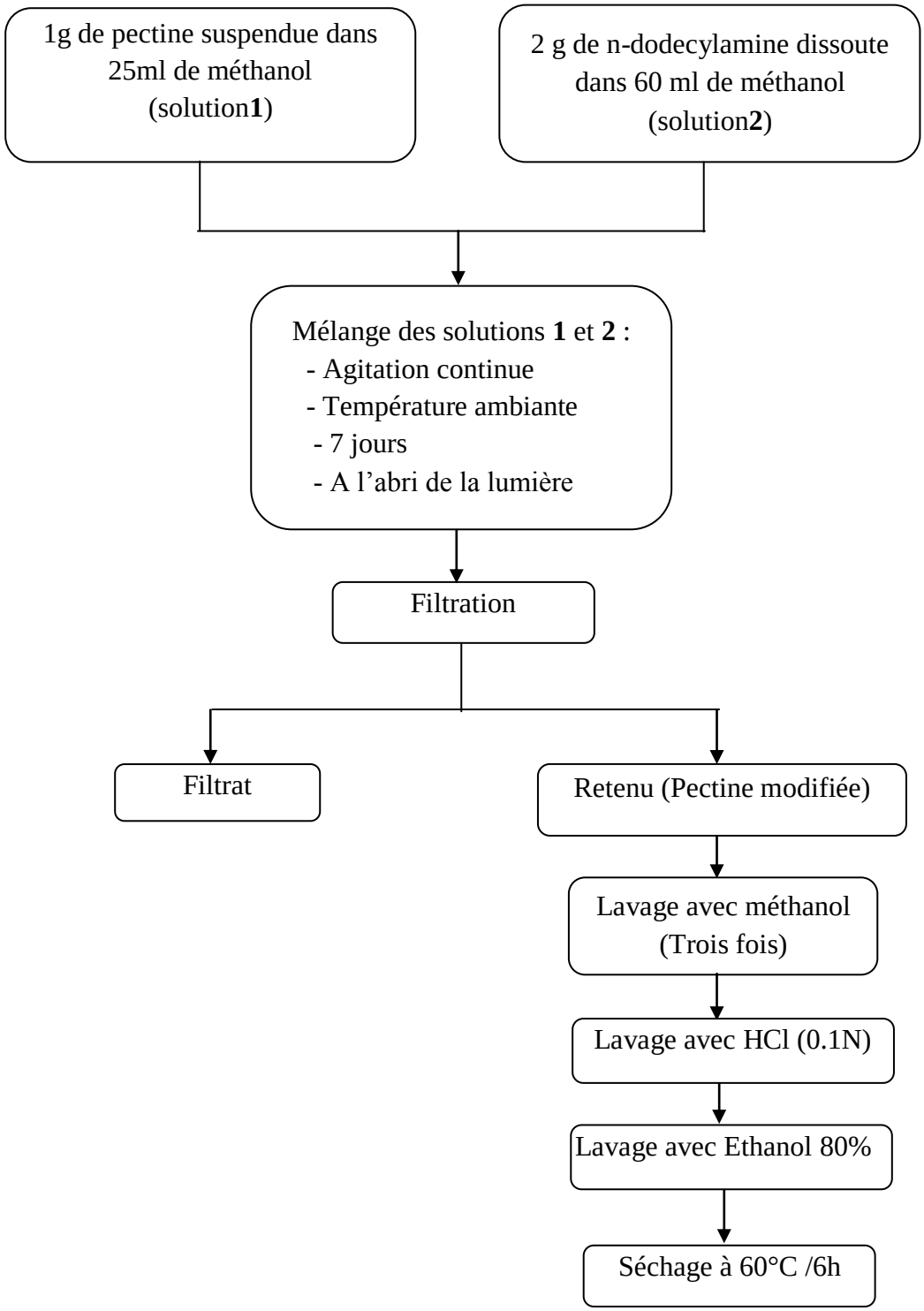


Figure IV.2 : Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu hétérogène

IV.4.1.3. Etude de l'effet du rapport pectine / amine

Afin d'étudier l'influence du rapport massique : pectine/amine sur le degré de substitution, nous avons réalisé une amidation de la pectine dans les mêmes conditions opératoires choisis précédemment (Température ambiante, 7 jours) avec les rapports massiques pectine/amine suivants : 1/2, 1/5 et 1/10.

IV.4.2.Amidation dans un milieu homogène

IV.4.2.1. Introduction

L'objectif de cette partie d'étude est de réaliser le processus d'amidation des pectines dans un milieu homogène ou plus spécifiquement dans un milieu monophasique. Donc, on s'est intéressé initialement à la recherche d'un solvant ou bien un mélange de solvants qui nous permet de dissoudre à la fois la pectine et l'agent hydrophobisant.

Généralement, les pectines sont solubles dans l'eau et insolubles dans la plupart des solvants organiques. Selon la littérature, les pectines sont souvent solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le formamide, le diméthylformamide et le glycérol [52].

Dans cette étude, notre choix est tombé sur le diméthylsulfoxyde (DMSO).

De plus, et dans l'optique de la chimie verte, nous avons pensé à minimiser au maximum possible l'utilisation des solvants organiques, c'est la raison pour laquelle, nous avons pensé à un mélange de solvants pour la dissolution de la pectine et du n-dodecylamine au même temps. Notre choix s'est porté sur le mélange eau/méthanol.

IV.4.2.2. Protocole expérimental

A. Dans le mélange eau/méthanol

Premièrement et avant de passer à l'amidation proprement dite, on a réalisé une série d'expériences pour lesquelles nous avons voulu savoir jusqu'à quel rapport volumique du mélange eau/méthanol, on obtient la dissolution complète de la pectine. Pour ce faire une masse de pectine de pomme est ajoutée à un volume bien déterminé du mélange eau/méthanol avec les rapports volumiques eau/méthanol suivants : 1/9 ; 2/8 ; 3/7 ; 4/6 ; 5/5 ; 6/4 ; 7/3 ; 8/2 et enfin 9/1. Le mélange est mis à une agitation continue jusqu'à la dissolution complète de la pectine. Le tableau IV.5 représente les résultats du test de solubilité de la pectine dans le mélange eau/méthanol.

Tableau IV.5 : Test de solubilité de pectine dans le mélange eau/méthanol

Essai	Rapport eau/méthanol	Solubilité
1	1/9	non soluble
2	2/8	non soluble
3	3/7	non soluble
4	4/6	non soluble
5	5/5	Partiellement soluble
6	6/4	soluble
7	7/3	soluble
8	8/2	soluble
9	9/1	soluble

Pour l'Amidation, une solution de n-dodecylamine préparée dans le méthanol est ajoutée aux solutions où la pectine est complètement dissoute avec les mêmes conditions opératoires de l'amidation dans un milieu hétérogène (rapport pectine/amine : 1/2, température ambiante, 7 jours, agitation continue et à l'abri de la lumière). À la fin de chaque réaction, deux volumes d'éthanol (96%) sont ajoutés à un volume du mélange sous agitation continue pendant 20min. Par la suite, la pectine est filtrée, lavée plusieurs fois avec le méthanol et puis avec l'HCl (0,1mol/l). Finalement, le produit est lavé avec l'éthanol à 96%, filtré et séché à 60°C pendant 6h.

Le protocole expérimental d'amidation de la pectine dans un milieu monophasique est résumé sur l'organigramme de la figure IV.3.

B. Dans le DMSO

En ce qui concerne l'amidation en utilisant le DMSO, les réactions ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires utilisées pour le méthanol et les pectines ont été récupérées par précipitation dans l'éthanol.

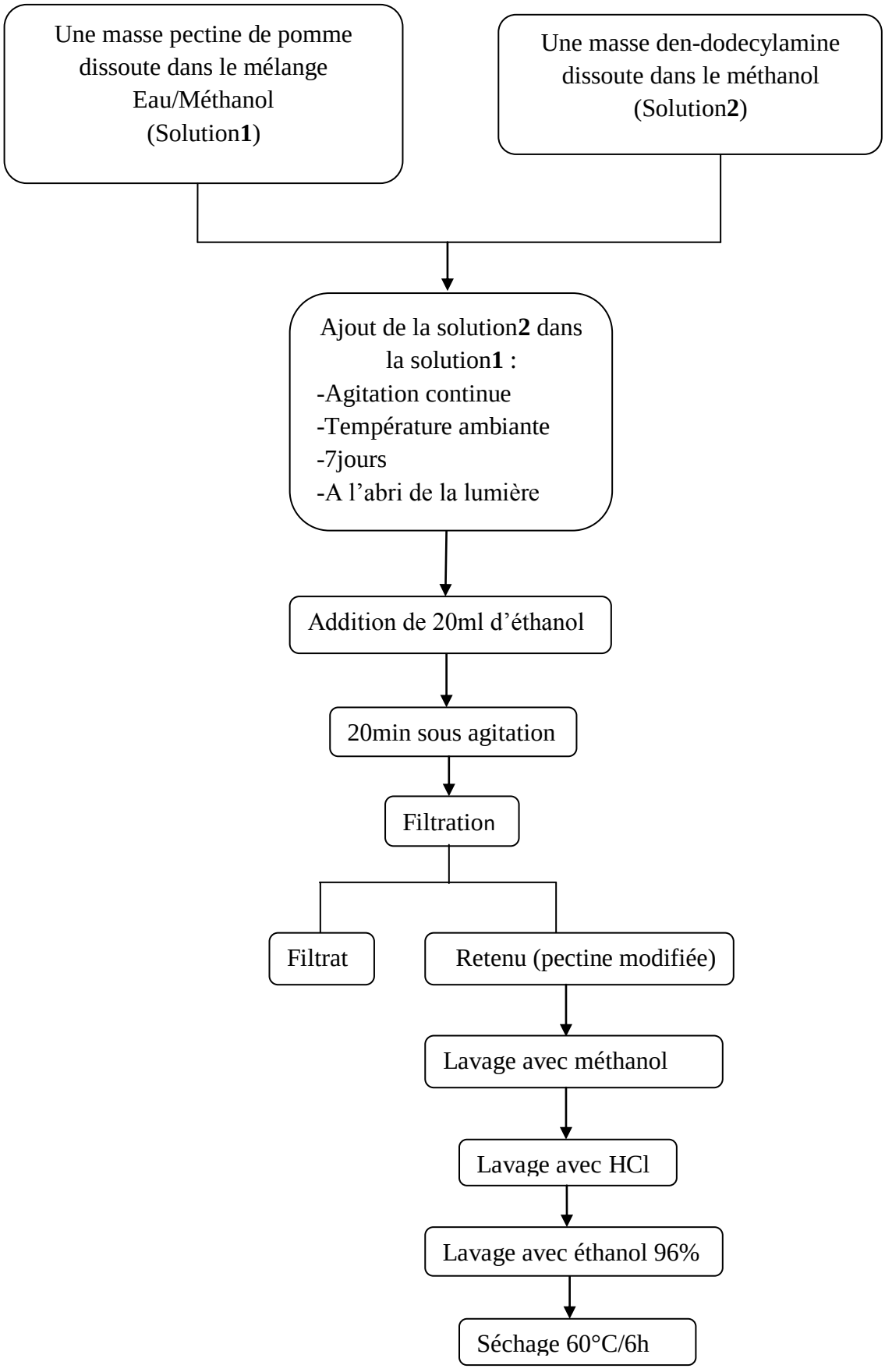


Figure IV.3 : Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu homogène

IV.4.3.Modification chimique de la pectine par carboxyméthylation

Pour cette synthèse, 1 g de pectine native a été complètement dissoute sous agitation magnétique dans 40 ml d'eau distillée à température ambiante. Les fonctions hydroxyles de la pectine ont été activées en ajoutant, goutte à goutte, pendant plus de 20 min, 4 ml d'une solution de soude 14,46 N à la solution de pectine maintenue dans un bain de glace en raison de la nature exothermique de la réaction.

Pour la carboxyméthylation, une masse de 3g d'acide chloroacétique a été ajoutée lentement au mélange, également pendant plus de 20 min sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé à une température de 60°C durant 1 heure sous agitation, puis refroidie dans un bain de glace. De l'acide acétique a été ajouté au mélange pour neutraliser l'excès de base en baissant le pH du milieu jusqu'à 7. Le mélange obtenu a été précipité dans de l'éthanol glacé, puis filtré et lavé 2 fois de suite avec l'éthanol. Enfin le produit final est séché à 50°C pendant 6h [53].

Le protocole expérimental de modification de la pectine par carboxyméthylation est résumé dans l'organigramme donné sur la figure IV.4.

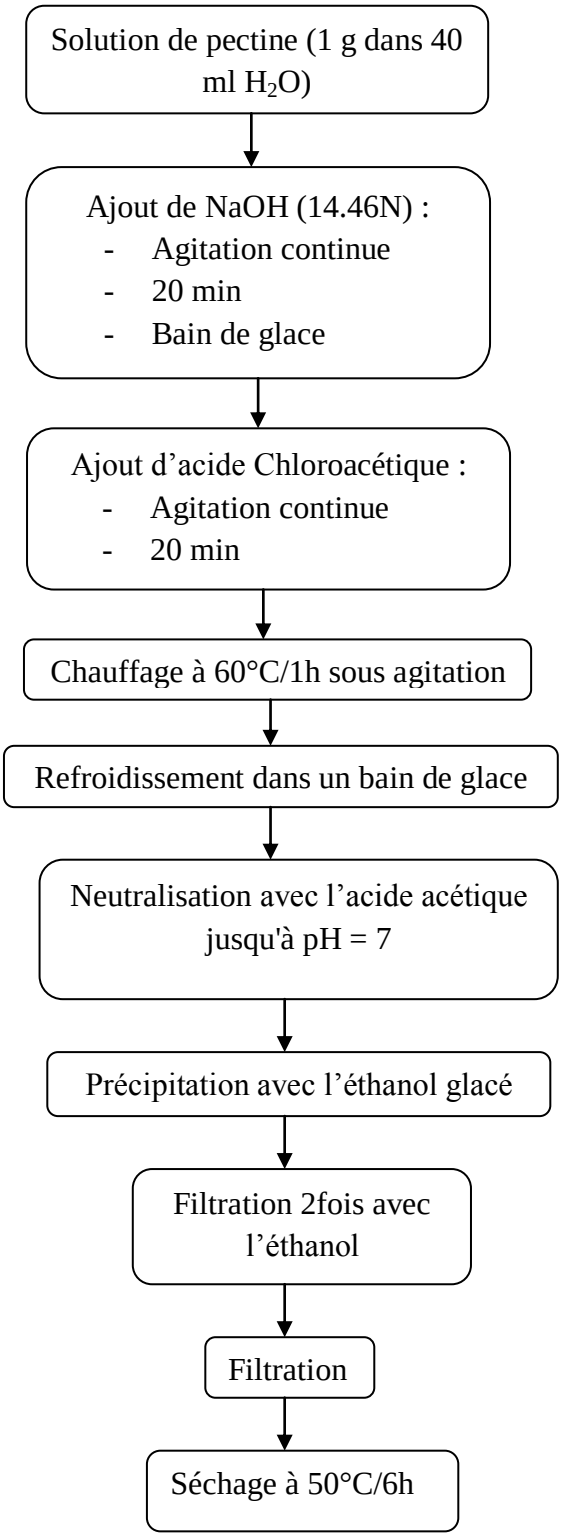


Figure IV.4 : Protocole de carboxyméthylation de la pectine

IV.4.4.Caractérisation physicochimique des pectines modifiées

IV.4.4.1. Degré d'estérification DE

Le degré d'estérification des pectines modifiées a été déterminé avec la même méthode décrite dans la section **IV.3.2.**

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6

Tableau IV.6 : Degré d'estérification des pectines modifiées

Réaction de modification	**DE (%)**	
Carboxyméthylation	Citron	42.42
	Pomme	47.82
Amidation hétérogène dans méthanol	Pomme ; rapport 1/2	54.16
	Citron; rapport 1/2	56.52
	Pomme; rapport 1/5	41.86
	Citron; rapport 1/5	54.54
	Pomme; rapport 1/10	25.00
	Citron; rapport 1/10	52.38
Amidation homogène dans DMSO	Pomme ; rapport 1/2	55.88
	Citron ; rapport 1/2	46.63
Amidation homogène dans eau/méthanol Rapport massique pectine/amine : 1/2	Pomme 6/4 (Eau/Méthanol)	58.34
	Pomme 7/3 (Eau/Méthanol)	56.76
	Pomme 8/2 (Eau/Méthanol)	55.55
	Pomme 9/1 (Eau/Méthanol)	66.66

L'analyse des résultats donnés sur le Tableau IV.6 montre que l'amidation des pectines mène à une diminution des DE, et ceci pour les deux pectines utilisées. Ce résultat confirme la réaction de substitution.

IV.4.4.2.Test de solubilité

Une quantité (20mg) de pectine modifiée a été pesée dans un petit bécher et humidifié avec quelques gouttes d'éthanol. Puis 10 ml d'eau distillé a été ajouté au bécher. Le mélange a été chauffé (jusqu'à 40°C au maximum) sous agitation pendant 10-15 min, puis refroidi à 25°C et enfin filtré à travers un papier filtre. Le papier filtre avec le résidu solide ont été séchés puis pesés pour l'estimation du solide non soluble [55].

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.7

Tableau IV.7 : Test de solubilité des pectines modifiées

Pectine modifiée	**Solubilité (à 2g/l)**
Carboxyméthylation	
Citron	soluble
Pomme	soluble
Amidation hétérogène	
Pomme (méthanol, rapport 1/2)	soluble
Citron (méthanol, rapport 1/2)	soluble
Pomme (méthanol, rapport 1/5)	Partiellement soluble
Citron (méthanol, rapport 1/5)	Partiellement soluble
Pomme (méthanol, rapport 1/10)	Non soluble
Citron (méthanol, rapport 1/10)	Non soluble
Amidation homogène **Rapport massique pectine/amine : 1/2**	
Pomme 6/4 (Eau/Méthanol)	soluble
Pomme 7/3 (Eau/Méthanol)	soluble
Pomme 8/2 (Eau/Méthanol)	soluble
Pomme 9/1 (Eau/Méthanol)	soluble
Pomme (DMSO)	soluble
Citron (DMSO)	soluble

Le test de solubilité des dérivés des pectines amidées dans une solution aqueuse d'eau, montre une bonne solubilité de ces derniers. Ce résultat est obtenu pour tous les dérivés préparés avec un rapport massique pectine/ amine de 1/2. Alors que pour les deux rapports : 1/5 et 1/10, les dérivés des pectines sont pratiquement insoluble dans l'eau. Ce résultat peut être expliqué par le taux de substitution qui est plus élevé dans le cas des rapports : 1/5 et 1/10 comparés au rapport 1/2. Donc on peut conclure que la solubilité des pectines amidées est inversement proportionnelle au taux de substitution.

En ce qui concerne la carboxyméthylation, cette dernière mène à une bonne solubilité des dérivés des pectines dans l'eau.

IV.4.4.3.Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

A. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red-spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption [56].

B. Protocole expérimental

Les spectres FTIR ont été obtenus pour des pastilles de pectine / KBr, la proportion de pectine étant de 1%.

Pour produire les pastilles, la pectine est broyée en présence du KBr, le mélange est ensuite comprimé sous une presse. Nous avons obtenus des pastilles translucides. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 128 [56].

C. Résultats

La spectroscopie FTIR est une excellente méthode pour les analyses structurelles et quantitatives des pectines. Elle est utilisée pour détecter les changements chimiques dans les substances pectiques et plus spécifiquement les changements au niveau des groupes esters.

C.1. Amidation dans un milieu hétérogène

Les spectres FTIR des deux pectines amidées en présence du méthanol avec un rapport pectine/amine : 1/2 est regroupés dans la figure IV.5.



Figure IV.5 : Spectre FTIR des pectines amidées dans un milieu Hétérogène dans le méthanol, rapport 1/2;
(a) : Pomme; **(b)** : Citron

L'analyse de la figure IV.5 montre que l'amidation de la pectine résulte dans l'apparition de nouvelles bandes correspondantes aux nouveaux groupements substitués.

Les deux spectres des pectines amidées montrent, l'apparition de nouvelles bandes à 2800 cm^{-1} correspondantes aux liaisons CH des groupements CH_2 et CH_3 de la chaine alkyl de l'amine.

De plus, les spectres FTIR des pectines natives et leurs dérivés, obtenus par amidation dans un milieu hétérogène à différents rapports pectine/amine, sont représentés sur la figure IV.6.

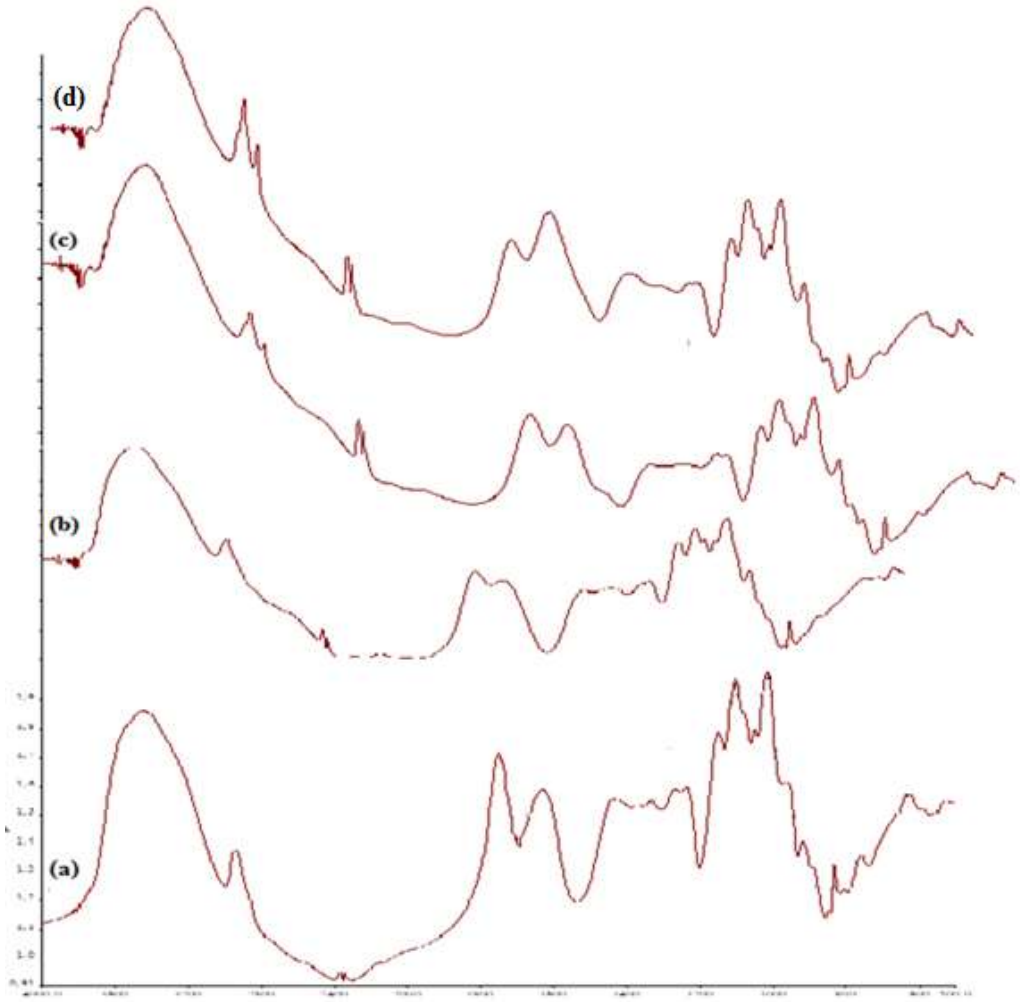


Figure IV.6 : Spectre FTIR de la pectine de citron **(a)** ;
(b) : Citron (méthanol, rapport 1/2) ;**(c)** : Citron (méthanol, rapport 1/5) ;
(d): Citron (méthanol, rapport 1/10)

La région de vibration carboxyle entre 1900-1500 cm^{-1}est la plus importante pour l'analyse des pectines modifiées. La pectine native présente deux bandes à 1747et 1635 cm^{-1}qui correspondent à la vibration C=O des groupements méthylester et les groupements carboxyles libres respectivement. Les trois spectres FTIR des N-alkylpectinamides, montrent une bande d'absorption C-H plus intense, dans la région située entre 2800-2950 cm^{-1}, que celle de la pectine native. Ceci est sans doute expliqué par l'augmentation du contenu en liaisons C-H après l'amidation correspondant aux groupements CH_2 et CH_3 de la chaine carbonée de l'amine substituée.

L'analyse de la figure IV.6 montre également que l'intensité des pics entre 2800-2950 cm^{-1} est proportionnelle au rapport massique pectine/amine. Autrement dit, plus la teneur en amine augmente, plus on aura une substitution meilleure.

C.2. Amidation dans un milieu homogène

→ Dans DMSO

Les résultats de l'analyse par spectroscopie FTIR des dérivés de pectines amidées dans un milieu homogène en présence du DMSO sont regroupés dans la figure IV.7.

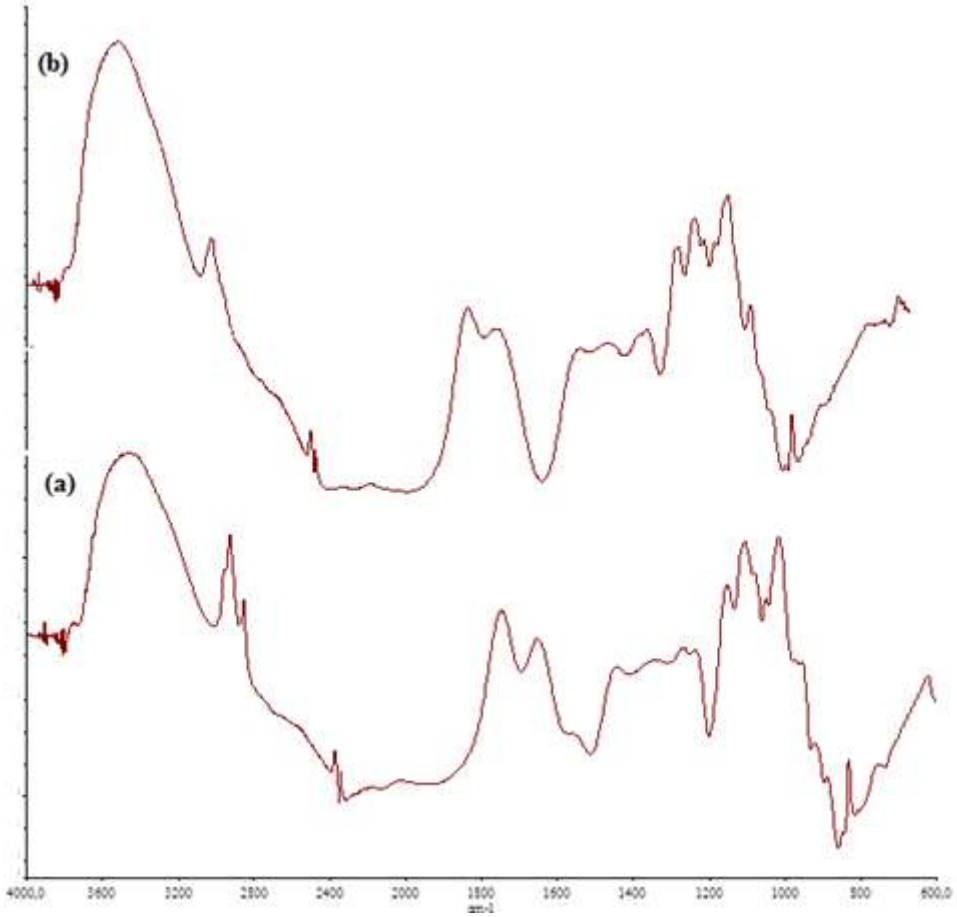


Figure IV.7 : Spectres FTIR de la pectine :

(a) : Citron (DMSO, rapport 1/2) ;

(b) : Citron (méthanol, rapport 1/2) ;

L'analyse de la figure IV.7, nous permet de conclure que l'amidation dans un milieu monophasique en présence du DMSO est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu biphasique dans le méthanol. On remarque que le spectre FTIR de la pectine modifiée dans le DMSO montre une bonne substitution de dodecylamine comparé à celui obtenu pour la pectine modifiée en présence du méthanol. De plus, le pic à 1560 cm^{-1}est très clair dans le cas de DMSO que dans le cas du méthanol. Aussi l'intensité des pics entre 2930cm^{-1}et2855cm^{-1}est importante dans le DMSO comparé au méthanol.

→ Dans le mélange : eau/méthanol

Les résultats de l'analyse par spectroscopie FTIR des pectines amidées obtenues par amidation dans un milieu homogène dans le mélange eau/méthanol, sont donnés sur la Figure IV.8.

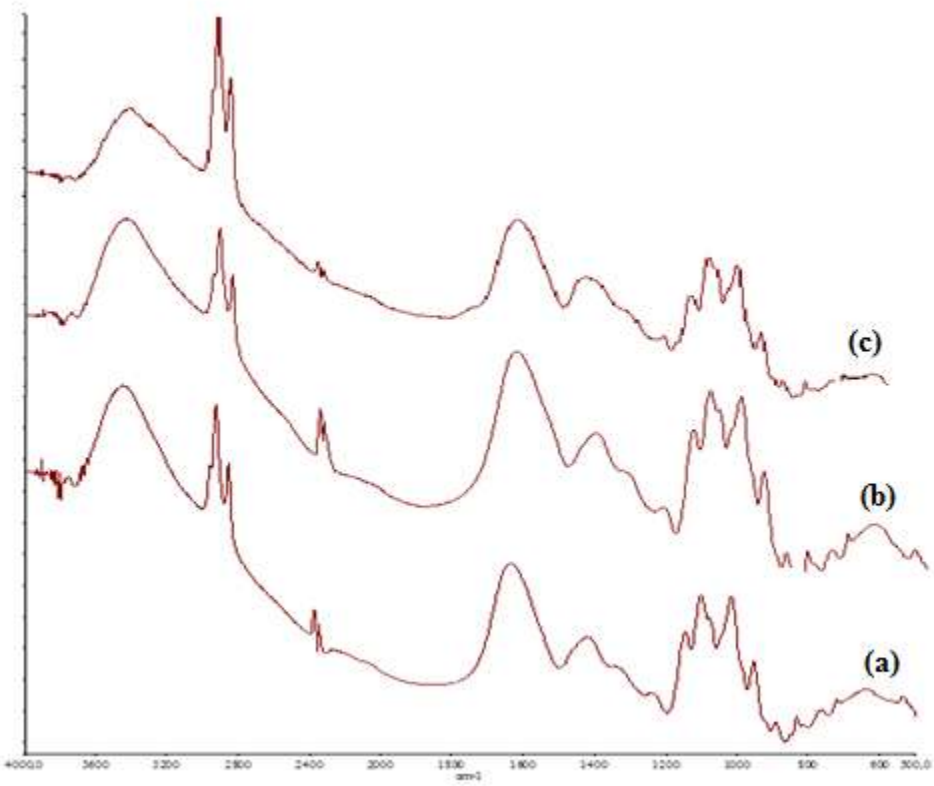


Figure IV.8 : Spectres FTIR de la pectine de pomme modifiée :

(a) : 6ml eau /4 ml méthanol ;

(b) : 8ml eau /2 ml méthanol ;

(c) : 9 ml eau / 1 ml méthanol

L'analyse de la figure IV.8 confirme que l'amidation dans un milieu homogène mène à une meilleure substitution. Les trois spectres FTIR des pectines amidées présentent des pics intenses dans la région entre 2800 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} assignés aux liaisons CH des chaines alkyles de l'amine substituée.

C.3. Carboxyméthylation

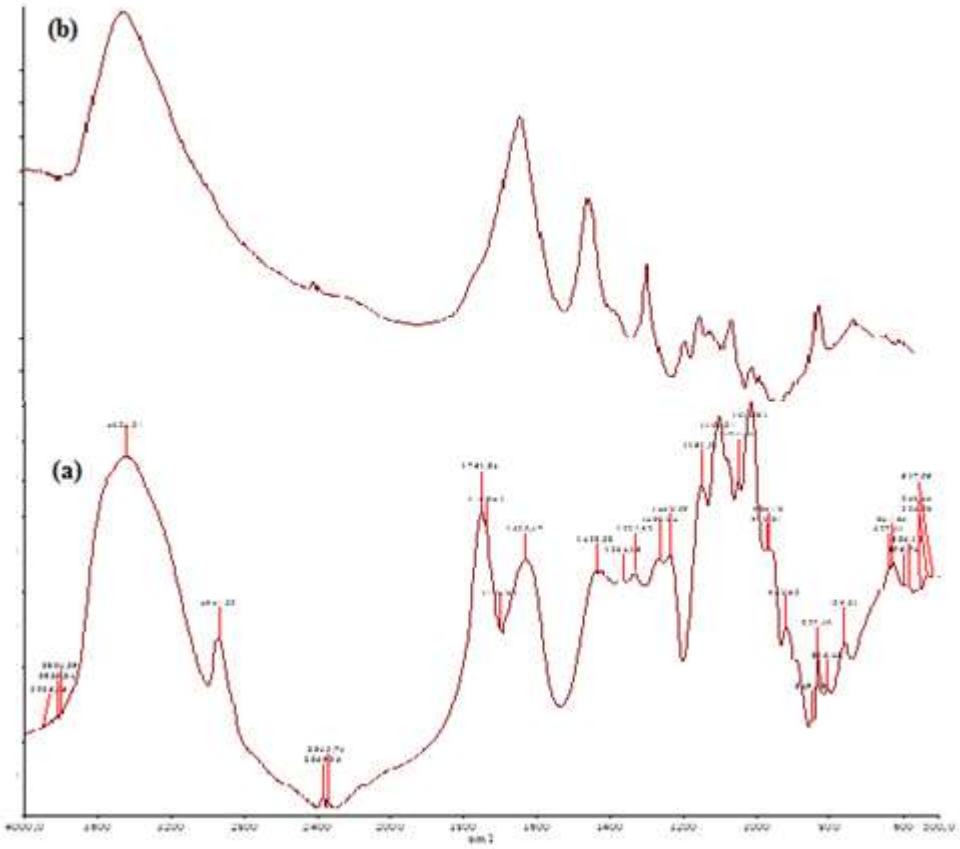


Figure IV.9 : Spectre FTIR de la pectine du citron;

(a) : Pectine de citron native;

(b) : Pectine de citron modifiée par carboxyméthylation

En ce qui concerne la carboxyméthylation, l'analyse de la figure IV.9 montre clairement la modification de la pectine par substitution des groupements carboxyles. On remarque une disparition totale du pic à 1740 cm^{-1} du groupement $COOCH_3$ et une augmentation de l'intensité du pic à 1600 cm^{-1} du groupement COOH, ce qui explique bien l'augmentation du contenu en groupement COOH reflétant bien la carboxyméthylation.

IV.4.4.4. Mesures de la tension superficielle

A. Mode opératoire

La tension superficielle est un paramètre physicochimique important qui permet la caractérisation des tensioactifs. Dans le but de voir dans quel sens agisse l'hydrophobisation des pectines sur les propriétés superficielle de ces dernières, nous avons mesuré la tension superficielle des solutions des N-dodecylpectinamide et la pectine de pomme à la température ambiante (23°C) à l'aide d'un tensiomètre à lecture directe (Figure IV.10).

Les solutions des N-dodecypectinamides ont été préparées dans l'eau distillée par dilution de la solution mère, puis agitées pendant 12h à la température ambiante et laissés 18h à 4°C. La tension superficielle a été mesurée dans une gamme de concentrations variant entre 10^{-3} et 2g/l [19].



Figure IV.10 : Tensiomètre à lecture directe.

B. Résultats et discussions

La variation de la tension de surface en fonction de la concentration est montrée dans la figure IV.11.

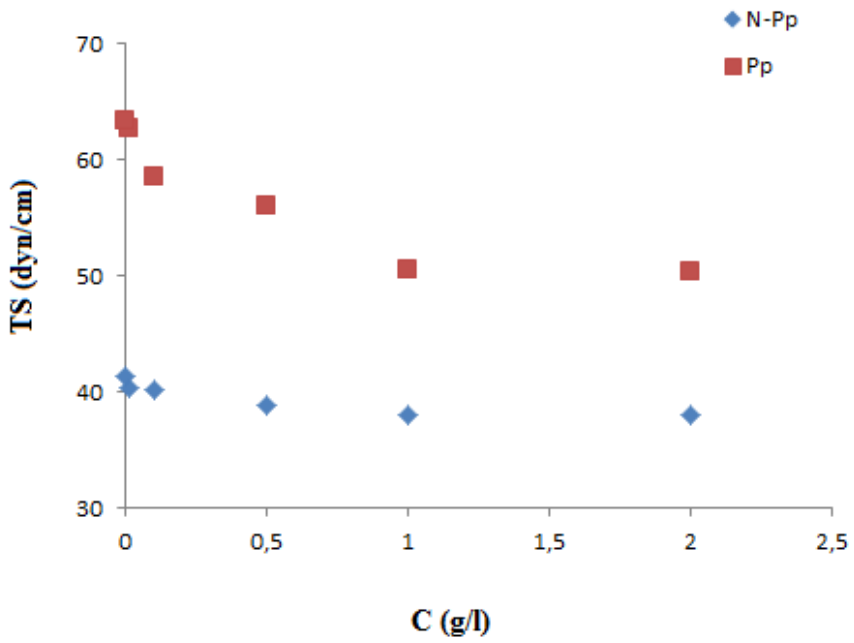


Figure IV. 11. Profil de la tension de surface de la pectine de pomme et son dérivé N-alkylpectinamide.

Nous remarquons que pour la pectine native, la tension de surface diminue progressivement en fonction de l'augmentation de la concentration puis elle devient presque constante à des concentrations supérieures à 1 g/l. Aussi nous constatons que la pectine non modifiée, à de faibles concentrations (10^{-3} à 0.25 g/l), ne marque pas une diminution remarquable de la tension de surface. Cependant lorsque la concentration en pectine est supérieure à 0.5g/l, nous enregistrons une diminution de la tension de surface variant de 58 à 50dyn/m. Ces résultats confirment les propriétés tensioactives des pectines natives comme rapportées dans la littérature [57].

L'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration des molécules amphiphiles (N-dodecylpectinamide) est identique à celle d'un tensioactif synthétique : diminution de la tension de surface par augmentation de la concentration jusqu'à atteindre un palier indiquant la formation de micelles. Cette concentration correspond à la concentration micellaire critique (CMC). Nous remarquons que la tension de surface diminue d'une manière progressive pour se stabiliser aux alentours de 1 à 1.5 g/l indiquant que la tension de surface n'est plus affectée par l'augmentation de la concentration.

D'une manière générale, nous pouvons dire que les N-alkypectinamides préparées peuvent diminuer les tensions de surface à des valeurs minimales de l'ordre de 38 dyn/cm.

Nous constatons ainsi que l'hydrophobisation de la pectine contribue d'une manière significative à l'abaissement de la tension de surface. Ce comportement confirme les propriétés tensioactives des N-alkylpectinamides.

Conclusion générale

Dans notre projet, nous nous sommes attachés à la synthèse puis études des propriétés physicochimiques des macros amphiphiles obtenues par modification chimique d'un polysaccharide végétal. Il s'agissait plus particulièrement de synthétiser des dérivés de pectines dotés de nouvelles propriétés.

Pour ce faire, notre travail a été subdivisé en quatre étapes :

- La première consiste en une caractérisation physicochimique des pectines industrielles utilisées (degré d'estérification, humidité, FTIR…). Les résultats obtenus ont montré qu'on était en présence de pectines hautement méthylées avec des degrés d'estérification supérieurs à 50%.
- La deuxième partie est consacrée à l'amidation des pectines dans un milieu hétérogène proprement dit biphasique en présence du méthanol et avec des rapports massiques amine/pectine croissants. Les résultats trouvés ont montré qu'il est possible de moduler à souhait les taux de substitution. Autrement dit, le taux de substitution est conditionné par les conditions réactionnelles. Plus la teneur en amine augmente, plus on aura une substitution meilleure.
- La troisième partie de ce travail consacrée à l'amidation de la pectine dans un milieu homogène ou monophasique, a été subdivisée en deux autres points qui se résument comme suit :
    - ✓ Dans un premier lieu, une amidation de la pectine est réalisée dans un solvant organique le DMSO. Les résultats de l'analyse par spectroscopie FTIR ont montrés que l'amidation dans un milieu monophasique en présence du DMSO est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu biphasique dans le méthanol.
    - ✓ Dans le deuxième point, une amidation de la pectine est réalisée dans un mélange de solvants qui est eau/méthanol avec différents rapports, l'analyse par spectroscopie FTIR affirme que l'amidation dans un milieu homogène mène à une meilleure substitution.

Les résultats de la tensiométrie, ont montrés que les dérivés N-dodecylpectinamides représentent une nouvelle classe de macro amphiphiles dotées de propriétés tensioactives souhaitables avec des valeurs de la tension de surface minimales de l'ordre de 38 dyn/cm.

- Enfin dans la quatrième partie, nous avons opté pour une carboxyméthylation des pectines, l'analyse de cette dernière par FTIR montre clairement la modification de la pectine par substitution des groupements carboxyles.

Cependant, il faut signaler que ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant de poursuivre cette recherche en :

- Réalisant la modification dans un milieu monophasique sous différentes conditions (température, temps de contact, nature du solvant…etc.),
- Utilisant les moyens de caractérisations les plus appropriées surtout en ce qui concerne la détermination des degrés de substitution (degré d'amidation et de carboxyméthylation).

Références bibliographiques

[1]: Zouambia.Y « Extraction, caractérisation et modification des propriétés émulsifiantes d'un biopolymère naturel » thèse magister, 2006, Université de Médéa.

[2] : Ilhem MKEDDER « Modification et Dégradation Enzymatique de polysaccharides: Investigation par Imagerie et Diffusion de Rayonnement » thèse doctorat, 2012, Université de Grenoble.

[3]: François STAUDER. « Fiche technique agro-industrie : biopolyméres et bioplastique », fiche N°17, Ed Mai 2006.

[4]: ADEME, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques hilaire BEWA « Matériaux polymères biodégradables et applications Note de synthèse II », 2006.

[5]: Céline GINEAU « procède d'élaboration d'agro matériaux composite naturel par extrusion bivis et injection Molège de tourteau de tournesol » thèse doctorat, 2006.

[6]: Ram, A. « Fondamentale of polymer Engineering ». Ed Phenumpression, 1997, New York.

[7]: Mercier, JP. «Chimie des polymères: synthèse, réaction, dégradation », Ed Lavoisier, 1993, Paris.

[8]: Holy Nadia, Rabtafika, Michel Paquot, Philipe Dubois « Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » Biotechnol. Environ-1053, (2006) ,185-196.

[9]: http://sites.univ-provence.fr/~wabim/d_polycops/d_tele_bioch/glucides.pdf.

[10]: C.A.Patterson, PhD, PAg.ThePathfinders and Management Ltd. «Polysaccharides d'origine végétale », 2008, Canada.

[11]: Gael RUIZ, «Extraction, détermination Structurale et Valorisation Chimique de Phycocolloides d'Algues Rouges» thèse doctorat, 2005, Université de Limoges.

[12]: Boussalem.K, Belferrah.R, «Caractérisation des pectines extraites à partir des albédos du Citrange», mémoire fin d'étude 2008.

[13]: Scander,A. «Étude physico-chimique et rhéologique des solutions des biopolymères combinées avec des biotensioactifs», Magister en génie chimique, 2005, Université de Médéa.

[14]: Rodrigue SAFOU-TCHIAMA « Caractérisation physico-chimique : stabilité supramoléculaire et réactivité chimique de quelques tropicales » thèse doctorat,2005, Université de Bordeaux1 et l'Université des Sciences et Techniques de Masuku (Gabon).

[15]: Youssef HABIBI « contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figure de barbarie. Les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique » thèse doctorat, 1992, Université de Joseph Fourier et Université da Cadi Ayyad.

[16]: Laurence DONATO « gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques » thèse doctorat, 2004, Canada.

[17]: BOTABLOG (randonnée de botanique) « la cellule végétale parmi les autres types cellulaires : structures et fonctions » Paul-Robert TAKACS, posté le 17 Janvier 2011.

[18]: Belaid, M., Raar, D. « Extraction et qualité de pectine de différents compartiments de fruits de trois types d'agrumes (Citron, Pomelo, Orange) », mémoire de fin d'étude 1993.

[19]: IRSN (Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire) « évaluation de l'emploi de la pectine chez les enfants », Rapport IRSN/DRPH/2005-008.

[20]: http://www.Pectine-Wikipédia.htm.

[21]: Hasnaoui, H. « Formation d'un système de libération des médicaments à base d'un biopolymère végétal », mémoire de fin d'étude, 2008, Université de Médéa.

[22]: SEDAN David « Étude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite » thèse doctorat, 2007, LIMOGES.

[23]: Eric AUBREE « Mécanisme de gélification des pectines », Systems Bio Industries (SBI), Centre de Développement Alimentaire, Baupte, Carentan.

[24]: Moustapha NEDJMA, Laboratoire de Recherche et Développement PASCAL BIOTECH « Nouvelles perspectives de l'utilisation des enzymes en oenologié-impact des enzymes dans la production des vins de qualité ».

[25]: Steen, H., Christeusen. « Pectin in food hydrocolloids » Volume III. MaetinGlicksman, Chap 12, P 205-229.

[26]: Akelah, A, and Moet, A. «Functionalized Polymers and their Application», Chapman and all, first edition 1990, London.

[27]: Gérard TILLY « Techniques de l'ingénieur additifs et adjuvants alimentaires » Référence F5000.Date de publication : 10 déc. 2010.

[28]: Hachlef,A. «Synthèse et caractérisation physico-chimiques des dérivés amphiphiliques d'un biopolymère végétal: Application pharmaceutique », mémoire de fin d'étude, 2009, Université de Médéa.

[29]: Jean-René Jourdain, Isabelle Dublineau, Guillaume Phan « évaluation de l'emploi de la pectine chez les enfants vivant sur les territoires contaminés par le césium ».

[30]: N.Saad, M.Briand, Y.Briand et Ph.Michaud. Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique, Université Blaise Pascal, 63174 Aubière.

[31]: Moussaoui Yacine « Modification chimique du PVC et étude des propriétés du mélange PVC modifié polybutadiène », mémoire de magister ,2003, école militaire polytechnique.

[32]: Anders, C., Gartner, R., V., B., Zschoche, S. « Surface modification with hydrogels via macroinitiators for enhanced friction properties of biomaterials », J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A36, (1999), 1017-1029.

[33]: Ernest, M., « Polycondensation, polyaddition et modification des polymères », Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés, (2000).

[34]: Lazart, M., Bleka, T., Rychly, J. « Chemical Reaction of Natural and Synthetic Polymers » ,(1989), Wiley New York

[35]: Li, S., Vert, M. « Biodegradable Polymers; polyesters », the encyclopedia of controlled Drug Delivery, Mathiowitz, Ed Tohn. Wiley& Sons; NY, (1999), 71-93.

[36]: http://www.adem.fr «Tensioactifs et Oléagineux : Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché Européen pour la production des tensioactifs », 2001.

[37]: Voragen, A., Thibault, J-F., Pilnik, W., Axelos, M.A.V, Renard, C.M.G.C. «Pectins: in food polysaccharides and their applications», Ed:Stephen, A.M., New York, Marcel Dekker (1995), 287-339.

[38]: Maude.G, «Etude qualitative et quantitative des interactions entre la β-Lactoglobuline et la pectine en système dilué », Thèse Doctorat, (2003), Université Laval, Quebec.

[39]: Pappas, C.S., Malovikova, A., Hromadkova, Z., Tarantilis, P.A., Ebringerova ; A., Polissiou, M.G. « Determination of the degree of esterification of pectinates with decyl and benzyl ester groups by diffuse reflectance Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) and cuve-fitting deconvolution method », Carbohydrate Polymers, 56, (2004), 465-469.

[40]: Morris, G. A., Hromadkova, Z., Ebringerova, A., Malkovikova, A., Alfoldi, J., & Harding, S. «Modification of pectin with UV-absorbing substituents and its effect on the structural and hydrodynamic properties of the water-soluble derivatives», Carbohydrate Polymers, 48, (2002), 351-359.

[41]: Anne-Cécile PETIT Ingénieur ENSCR « Modification d'un exo polysaccharide bio synthétisé par une bactérie issue des écosystèmes hydrothermaux profonds », thèse Doctorat 16/12/2005, Université de RENNES1, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR). p 137.

[42]: Synytsya, A., Copikova, J., Marounek, M. Havlicek, J. « Preparation of N-alkylamides of Highly Methylated (HM) Citrus Pectin », Czech J.Food Sci. Vom.21, No.5:162-166.

[43]: Yalpani, M., Hall, LD. « Some chemical and analytical aspects of polysaccharide modifications. I.Nitroxide spin-labelling studies of alginic acid, cellulose, and xanthan gum», Can J. Chem 59, (1981), 3105,-3119.

[44]: Draget, K-I., Skjak-Brek. G., Smidsrod, O., « Alginate based new materials », Int J Biological Macromolecules 21 (1997), 47-55.

[45]: Zouambia., Y. « fonctionnalisation des polysaccharides en vue de la préparation des dérivés amphiphiles associatifs. Etude comparative des propriétés physicochimiques », Thèse doctorat, 2012, Université Saad Dahlab de Blida,.

[46]: Zouambia, Y., Moulai-Mostefa, N., Krea, M., "Structural characterization and surface activity of hydrophobicallyfunctionalizedextractedpectins", Carbohydrate Polymers 78 (2009) 841–846.

[47]: Singthonga, J.,Cuib, S.W. Ningsanonda, S., Goff, H.D. « Structural characterization, degree of esterification and some geeling properties of Krueo Ma Noy (Cissampelospareira) pectin», Carbohydrate Pomymers, 58, (2004), 391-400.

[48]: Iglesias, M-T., Lozano, J-E. « Extraction and characterization of sunflower pectin », Journal of Food Engineering, 62, (2004), 215-223.

[49]: Kar, F., Arslan, N. «Characterization of orange peel and effect of gugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions», Carbohydrate Polymers, 40, (1999), 285-291.

[50]: Sinitsya, A., J., Prutyanov, V., Skoblya, S., &Machovic, V. « Amidation of highly methoxylated citrus pectin with primary amines », Carbohydrate Polymers, 42, (2000), 359-368.

[51]: Syntsya, A., Copikova, J., Marounek, M., Mlcochova, P., Sihelnikova, L., Skoblya, S., Havlatova, H., Matejka , P., Maryska, M., and Machovic, V. « N-octadecylpectinamide, a hydrophobic sorbent based on modification of highly methoxylated citrus pectin », Carbohydrate Polymers, 56, (2004), 169-179.

[52]: Voragen A.G.F., Pilnik W. Thibault J.F., Axelos M.A.V., Renard C.M.G.C.(1996). The food polysaccharides. Edition: Stephen, Marcel Dekker, Chapter 10, 287-338.

[53]: Sagou sagoujean-pierre, « influence de cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques de carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé », thèse doctorat, INPL, 2008.

[54]: 1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), BiophyResearcch. 2. Rouessac, F., Rouessac, A. « analyse chimique, méthodes set techniques instrumentales modernes », (1995), Ed Masson, Paris.

[55]: Singthonga, J., Cuib, S-W.,Ningsanonda, S., Goff, H-D. «Extraction and physicochemical characterization of pectin ». Food Hydrocolloids (2005), pp 1-9.

[56]: Prud'homme, J., Prud'homme, R. «Synthèse et caractérisation des macromolécules », (1981), presse de l'Université de Montréal.

[57]: Yapo, B.M., Robert, C., Etienne, I. and Wathelet, B., "Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts", Food Chemistry, (2006), 1-9.